Über die

Drechselsche Wechselstromelektrolyse des Phenols

und über die

:: elektrochemische Oxydation ::

aromatischer Kohlenwasserstoffe.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Robert Stocker.

ÜBER DIE

DRECHSELSCHE WECHSELSTROMELEKTROLYSE DES PHENOLS

UND ÜBER DIE

:: ELEKTROCHEMISCHE OXYDATION :: AROMATISCHER KOHLENWASSERSTOFFE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ROBERT STOCKER

AUS MÖHLIN

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

LIESTAL.

BUCHDRUCKEREI LÜDIN & Co.

1914.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. A. Bernoulli.

Basel, den 19. Februar 1914.

Prof. Dr. *H. Rupe,*
Dekan.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546707_0048

I. Theoretischer Teil.

A. Einleitung.

E. Drechsel[1]) versuchte, mit Hilfe von Wechselstrom oder kommutiertem Gleichstrom gewisse im tierischen Organismus vor sich gehende chemische Prozesse nachzuahmen. Er ging dabei von folgender Ueberlegung aus: Die mannigfaltigen Synthesen, die im Organismus zu Stande kommen, die Bildung von Harnstoff, von Phenolaetherschwefelsäure, von Hippursäure etc. können als Wasserabspaltungen aufgefaßt werden. Das Ausgangsmaterial für Harnstoff wäre Ammoniumcarbonat oder Ammoniumcarbaminat, während Phenolaetherschwefelsäure einfach aus Phenol und Schwefelsäure, Hippursäure aus Benzoësäure und Glykokoll entstehen müßten. Er vermutete nun, daß die Wasserabspaltung durch die rasch aufeinander folgenden oxydierenden und reduzierenden Stromstöße des Wechselstromes erzielt werden könne, was etwa durch die hypothetischen Schemata:

(für die Harnstoffbildung:)

I. $NH_2 . COO\text{-}NH_4 + O = NH_2 . COO\text{-}NH_2 + H_2O$

II. $NH_2 . COO\text{-}NH_2 + H_2 = NH_2 . CO\text{-}NH_2 + H_2O$

(für die Phenolaetherschwefelsäurebildung:)

I. $C_6H_5 . OH + HO\text{-}SO_2.OH + O = C_6H_5.O.O.SO_2.OH + H_2O$

II. $C_6H_5 . O . O . SO_2 . OH + H_2 = C_6H_5 . O . SO_2\text{-}OH + H_2O$

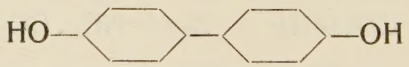
zu erläutern wäre. Die Hypothese hätte den Vorteil, daß sie die im Reagensglas nicht leicht zu erzielenden Wasserabspaltungen auf Kräfte zurückführt, die wir unbedenklich in jeder einzelnen Zelle annehmen könnten; elektrische Wechselströme würden sich gegen außen kaum verraten, besonders wenn die Spannungen niedrig, die Frequenzzahlen hoch wären.

[1]) J. pr. Ch. [2] *22*, 476; *29*, 229; *34*, 135; *38*, 65.

Eingehende Versuche von Fr. Fichter und seinen Mitarbeitern[2 3]) haben nun aber gezeigt, daß wenigstens die elektrolytische Harnstoffbildung aus Ammoncarbaminat keine Wechselstromreaktion ist, sondern sich auf die anodische Wirkung des Gleichstroms zurückführen läßt.

Auf Grund der nachstehenden Versuche erscheint es nun möglich, auch die Bildung der Phenolaetherschwefelsäure, sowie die Entstehung der mannigfaltigen andern Produkte, die Drechsel bei der Wechselstromelektrolyse von Phenol isoliert hat, in zwangloser Weise auf Gleichstromreaktionen zurückzuführen.

Bei den Versuchen, aus Phenol und Schwefelsäure, bezw. einem Sulfat, elektrolytisch Phenolaetherschwefelsäure darzustellen, arbeitete Drechsel mit einer Siemens'schen Wechselstrommaschine, die pro Sekunde die Stromrichtung 60 Mal zu wechseln gestattete. Als Elektrolyt durfte wegen der großen Verseifbarkeit der freien Phenolaetherschwefelsäure keine saure Lösung angewendet werden, und es wurde deshalb das zu elektrolysierende Phenol in einer Magnesiumsulfat-Magnesiumbicarbonatlösung bis zur Sättigung gelöst; je 400 ccm dieser Mischung wurden an Platinelektroden während 30 Stunden der Elektrolyse unterzogen, und derartige Versuche, wie man der Beschreibung entnehmen kann, wurden während der ganzen großen Ferien durchgeführt, so daß schließlich 10—12 Liter elektrolysierte Flüssigkeit vorlagen. In dem Elektrolyten wurden sicher nachgewiesen:

1. Hydrochinon,
2. Brenzcatechin,
3. γ-Diphenol: 
4. Cyclohexanon,
5. Oxalsäure,
6. Bernsteinsäure,
7. Ameisensäure.

Die wichtige Phenolaetherschwefelsäure, wegen deren Bildung die ganze Versuchsserie unternommen worden war, konnte Drechsel nicht als solche isolieren, sondern blos durch ihre beim Kochen mit Salzsäure entstehenden Spaltprodukte: Phenol und Schwefelsäure nachweisen. Außerdem

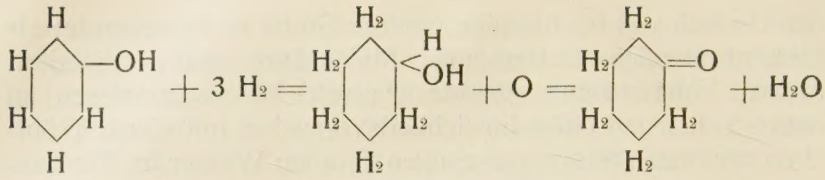
[2]) Z. f. Elektrochem. *16*, 610 (1910); *18*, 647 (1912).
[3]) Verh. d. Naturf. Ges. in Basel, *23*, 222—263 (1912).

hat Drechsel noch einige weitere Stoffe mehr vermutet als erkannt, nämlich Buttersäure, Malonsäure und n- Valeriansäure. Valeriansäure glaubte Drechsel nachgewiesen zu haben auf Grund eines Löslichkeitsversuches mit einem Tröpfchen der öligen Säure und einigen Tropfen Wasser im Kapillarrohr. Derartige Beobachtungen können kaum den Anspruch auf einen wissenschaftlichen Nachweis erheben; es wird deshalb bei unserer Aufklärung von den letztgenannten, blos vermuteten Säuren abgesehen. Ich möchte immerhin hier betonen, daß die Trennung und Isolierung der verschiedenen Produkte durch Drechsel uns umsomehr zur Bewunderung seiner experimentellen Geschicklichkeit zwingt, als seine Ausbeuten zweifellos außerordentlich gering waren und es ihm außerdem an einer brauchbaren leitenden Hypothese gerade im Gebiete der Oxydations- und Abbauprodukte des Phenols fehlte.

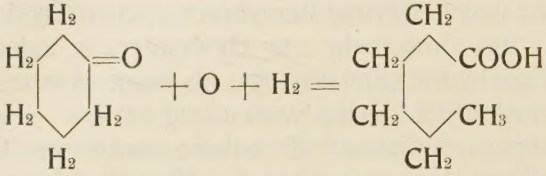
Drechsel faßte die Resultate seiner Untersuchungen so zusammen: Unter dem Einfluße der abwechselnden Oxydations- und Reduktionswirkung des Wechselstromes spielen sich sowohl synthetische, wie auch analytische Prozesse ab. Jene führen zur Bildung von γ-Diphenol und von gepaarten Schwefelsäuren, diese zu einer Reihe von ein- und zweibasischen Fettsäuren. Trifft zum Beispiel ein Atom Sauerstoff in statu nascendi auf zwei Moleküle Phenol, so entzieht es jedem derselben ein Atom Wasserstoff, und die beiden Reste C_6H_4.OH vereinigen sich zum Diphenol. Findet aber das Sauerstoffatom nur ein Molekül Phenol vor, so bilden sich Hydrochinon und Brenzcatechin. Hydrochinon ist quantitativ vorherrschend und wird deshalb anscheinend kaum weiter verändert. Brenzcatechin wurde nur in winzigen Mengen erhalten; es ist anzunehmen, daß dieses durch Aufnahme von Wasserstoff und Sauerstoff in Säuren der Ameisensäure — und der Oxalsäurereihe übergeht.

Die Phenolaetherschwefelsäure entsteht nach der zum Anfang angegebenen Gleichung durch Oxydation mit nachfolgender Reduktion:

Cyclohexanon wird nach Drechsels Vermutung gebildet durch Reduktion des Phenols zu Cyclohexanol, welches durch Sauerstoffaufnahme u. Wasserabspaltung in's Keton verwandelt wird:



Dieses Ketohexamethylen soll dann durch Ringspaltung unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasserstoff weiter in Capronsäure verwandelt werden:



Die letztgenannte Säure bildet nach Drechsel neben Brenzcatechin das Ausgangsprodukt für alle die bei der Wechselstromelektrolyse von Phenol und Capronsäure[4]) entstehenden niedern homologen einbasischen Säuren, Oxysäuren und zweibasischen Säuren:

I. $CH_3(CH_2)_4 . COOH + O = CH_2(OH) . (CH_2)_4 . COOH$
II. $CH_2(OH) . (CH_2)_4 . COOH + O_2 = COOH . (CH_2)_4 . COOH + H_2O$
III. $COOH . (CH_2)_4 . COOH + O = CO_2 + CH_2 . (OH) . (CH_2)_3 . COOH$
IV. $CH_2 . OH . (CH_2)_3 . COOH + H_2 = CH_3 . (CH_2)_3 . COOH + H_2O$ u. s. w.

Von der ganzen zu erwartenden Reihe sind aber nur einzelne Glieder in genügender Menge vorhanden, um ihre Identifizierung zu gestatten.

Ein Ueberblick über die Drechselschen Produkte der Wechselstromelektrolyse des Phenols belehrt uns darüber, daß es sich im Wesentlichen um Oxydationen handelt; es erklärt sich dies leicht, insofern von den zwei Phasen des Wechselstroms die organischen, leicht oxydierbaren Stoffe an den energisch oxydationsvermittelnden Platinelektroden hauptsächlich den oxydierend wirkenden Stromstoß auf sich lenken. Es muß demnach möglich sein, alle diese Körper aus Phenol durch Gleichstromelektrolyse zu erhalten.

Nur ein Produkt kann nicht in diesen Rahmen gezwängt werden, das Cyclohexanon; es ist ein offensichtliches Reduk-

[4]) J. pr. Ch. [2] *34*, 135.)

tionsprodukt, auf dessen Bildung ich am Schluß des theoretischen Teiles eingehen will.

Was endlich die vermeintliche Phenolaetherschwefelsäure betrifft, so wird sich zeigen, daß auch hier von einer spezifischen Wechselstromwirkung nicht die Rede sein kann.

B. Elektrolytische Oxydation von Phenol mit Gleichstrom.

Unterwirft man Phenol in verdünnter, wässriger Schwefelsäure an Bleielektroden der elektrolytischen Oxydation mit Gleichstrom, so wird es zu Dioxybenzolen oxydiert; es entstehen Hydrochinon und Brenzcatechin. Hydrochinon wird anodisch weiter oxydiert zu Chinon, welches seinerseits zum Teil zerstört wird unter Bildung von Maleïnsäure, Ameisensäure, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd, wie R. Kempf[5]) gezeigt hat. Bei der von mir angewendeten Versuchsanordnung ohne Diaphragma wurde das Chinon an der Kathode immer wieder zu Hydrochinon reduziert und so der Zerstörung in sehr wirksamer Weise entzogen. Die Stromausbeute an Hydrochinon (die Ausbeutezahlen sind so berechnet, daß als Produkt an der Anode nicht Hydrochinon sondern Chinon angenommen wird: Zur Umwandlung von 1 Mol Phenol in 1 Mol Chinon sind demnach 4 Farad nötig) ist in hohem Maße von der Stromdichte abhängig; bei der Stromdichte von

	0.02	Amp/qcm betrug sie	6.54%,
bei	0.01	Amp/qcm	7.41%,
bei	0.005	Amp/qcm	12.06%,
bei	0.0025	Amp/qcm	34.02%,
bei	0.00125	Amp/qcm	20.98%.

Diese Zahlen zeigen, daß in der Nähe der Stromdichte d = 0.0025 Amp./qcm. das Optimum der Ausbeute erreicht wird.

Das Brenzcatechin läßt sich jedesmal qualitativ nachweisen, doch ist es nicht möglich, den so leicht oxydierbaren Körper in größerer Menge anzusammeln.

Um die Möglichkeit der Bildung von Phenolaetherschwefelsäure durch Gleichstromelektrolyse zu prüfen, wurde das

[5]) J. pr. Ch [2] *83*, 329, (1911).

Phenol in 1—n. Kaliumsulfatlösung der Elektrolyse unterworfen, in deren Verlauf saure Reaktion auftrat, wohl infolge der Bildung von Oxalsäure. Das unverbrauchte Phenol wurde nach beendeter Elektrolyse durch Destillation mit Wasserdampf quantitativ entfernt, darauf mit Bariumchloridlösung das Sulfation in der Siedehitze gefällt und das Filtrat mit Salzsäure kräftig angesäuert: Sofort entstand infolge der Verseifung der vorhandenen Aetherschwefelsäuren ein Niederschlag von Bariumsulfat, genau wie bei dem Versuche von D r e ch s e l. Als aber die Flüssigkeit von neuem destilliert wurde, ließ sich entgegen den Beobachtungen von D r e ch s e l keine Spur von Phenol nachweisen. Dafür wurden aus dem Rückstand reichliche Mengen von Hydrochinon durch Aether extrahiert. Diese Tatsache führt zum Schlusse, daß nicht Phenolaetherschwefelsäure, sondern H y d r o ch i n o n a e t h e r s ch w e f e l s ä u r e in der elektrolytischen Lösung vorliegt. Ihre Bildung wäre so aufzufassen, daß im Momente der Entstehung des Hydrochinons an der Anode auch Sulfationen entladen werden, und also in der Anodenoberfläche eine hohe Konzentration von Schwefelsäure herrscht. Unter diesen Umständen wird ein kleiner Teil des Hydrochinons direkt in den halbseitigen sauren Schwefelsäureester verwandelt:

$$HO - C_6H_4 . OH + HO . SO_2 . OH = HO . C_6H_4 . O . SO_3H + H_2O.$$

Es ist diese eine der vielen Wasserabspaltungen, die an Elektroden häufig beobachtet werden. Eine bekannte Analogie bietet die Bildung von p-Sulfobenzoësäure bei der elektrolytischen Oxydation von Toluol[6])[7]). Zur Erklärung bedarf es selbstverständlich keines Wechselstromes, sondern Gleichstrom ist wirksamer, weil er eine höhere Konzentrationssteigerung der Säure an der Anode ermöglicht.

Die Auffassung der Aetherschwefelsäure als Abkömmling des Hydrochinons und nicht des Phenols wird durch ein Patent von S ch e r i n g[8]), gestützt, nach welchem Phenol in alkalischer Lösung mit Kaliumpersulfat zu Hydrochinonschwefelsäure oxydiert wird.

---

[6]) [7]) *Merzbacher und Smith,* J. Am. Chem. Soc. *22,* 723 (1900); *K. Puls,* Chem. Ztg. *25,* 263 (1901).

[8]) D. R. P. 81068, 1894, *Friedländer,* Fortschr. d. Teerfarbfabr. IV, 126.

Von den vielen Drechselschen Produkten ist durch die Gleichstromelektrolyse des Phenols aufgeklärt: das Hydrochinon, das Brenzcatechin, die vermeintliche Phenolaetherschwefelsäure, die Oxalsäure und die Ameisensäure.

C. Elektrolytische Oxydation des Benzols.

Man muß aber nicht vom Phenol ausgehen, wenn man durch anodische Oxydation Hydrochinon und Chinon neben etwas Brenzcatechin erzeugen will. Man weiß aus den alten Angaben von A d. Renard[9]), deren Irrtümer durch L. Gattermann und F. Friedrichs[10]) richtig gestellt worden sind, daß Benzol in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung ohne Diaphragma an Platinanoden zu Hydrochinon oxydiert wird. Die Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel führt natürlich nicht zu guten Resultaten; denn der Alkohol ist selbst der elektrolytischen Oxydation leicht zugänglich und liefert dabei Acetaldehyd, Essigsäure und Essigsäureaethylester; zudem gibt er Veranlassung zur Bildung von großen Mengen von Harzen. Theodor Kempf[11])[12])[13]) hat die Reaktion von Renard wesentlich verbessert, indem er unter Weglassen des Alkohols eine Emulsion von Benzol in verdünnter Schwefelsäure an einer Bleisuperoxydanode oxydierte; infolge Trennung der Kathode vom Anodenraum erhielt er ausschließlich Chinon. Richard Kempf hat bei rein chemischer Oxydation von Benzol mit Silberperoxyd und Bleiperoxyd ebenfalls Chinon darstellen können. Gestützt auf diese Tatsache, schreibt er bei der Elektrolyse den Erfolg der Wirkung des Bleisuperoxydes zu. Meine Erfahrungen sprechen aber dafür, daß es sich bei der elektrolytischen Hydroxylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe um eine spezifische Wirkung des anodischen Sauerstoffes handelt, indem andere Anodenmaterialien keinen Einfluß auf den qualitativen Reaktionsverlauf, sondern nur auf die Ausbeute ausüben. Bei Anwendung von Platin als Anodenmaterial entsteht Chinon

[9]) Compt. rend. d. sciences, Paris *91*, 175 (1880).

[10]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. *27*, 1942 (1894).

[11]) [12]) [13]) (D. R. P. 117 251 (1899); *Friedländer*, Fortschr. d. Teerfarbfabr. *6*, 109; Z. f. Elektrochem. *7*, 592 (1901).

mit einer Stromausbeute von 5.3—7.39%, je nachdem die Stromdichte etwas erhöht wird. Bei der Oxydation von Benzol an Graphitanoden betrug die Stromausbeute 11,01% und schließlich an Bleisuperoxyd 21,33%. Unstreitbar wirkt das Bleisuperoxyd günstig, aber doch wohl nur katalytisch begünstigend, nicht primär, als Bleisuperoxyd.

Bei der Beurteilung der Ausbeutezahlen ist übrigens wohl in Betracht zu ziehen, daß das zu oxydierende Benzol nicht gelöst, sondern nur möglichst fein suspendiert und emulgiert ist, so daß sicher ein ziemlich bedeutender Stromanteil nutzlos vergeudet wird. Die günstige Wirkung des Bleisuperoxyds kann nun unter anderm darauf beruhen, daß an der Anodenoberfläche der Sauerstoff nicht entweicht, sondern tiefer liegende Schichten in Superoxyd verwandelt; das Superoxyd aber könnte ja nach R. Kempf auch direkt auf Benzol einwirken, sodaß es tatsächlich als Sauerstoffüberträger wirken würde. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß das Superoxyd insofern katalytisch wirkt, als es die Bildung von Hydrochinon gegenüber derjenigen von Brenzcatechin begünstigt.

Im Zusammenhang mit diesen Fragen habe ich auch den Einfluß verschiedener Säuren als Elektrolyt mit einigen orientierenden Versuchen geprüft.

Es wird vielfach angenommen, die elektrochemische Hydroxylierung in schwefelsaurer Lösung sei auf die Wirksamkeit von anodisch entstandener Ueberschwefelsäure zurückzuführen, da aromatische Verbindungen durch Einwirkung überschwefelsaurer Salze in gleicher Weise oxydiert werden, wie durch Elektrolyse. In diesem Falle muß die Oxydation bei Gegenwart von anderen Säuren, die keine Persäuren geben können, ausbleiben. Allein Versuche mit verdünnter Phosphorsäure, die nach J. Schmidlin und P. Massini elektrolytisch keine Persäure bildet[14]), mit Perchlorsäure und Salpetersäure führten ebenfalls zu Hydrochinon resp. Chinon mit Stromausbeuten bis zu 7.84%.

Aus den Versuchsresultaten läßt sich der Schluß ziehen, daß bei der anodischen Oxydation weder Persäuren noch auch die an der Anode gebildeten oder anzunehmenden höhern Oxyde (bei Graphit sind kaum Oxyddecken anzunehmen!) die entscheidende Rolle spielen, daß vielmehr der an der Anode

[14]) Ber. *43*, 1162 (1910).

entstehende atomare Sauerstoff die Oxydation erzielt. Ich komme auf diese Hypothese weiter unten nochmals zurück.

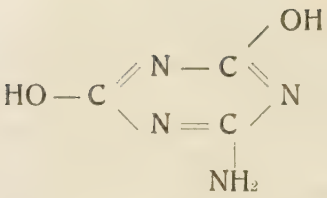
Das zweite Produkt der anodischen Oxydation von Benzol ist das qualitativ leicht nachweisbare Brenzcatechin. Ich habe es nicht an Versuchen fehlen lassen, um den leicht oxydierbaren Stoff in größerer Menge zu isolieren. Wie E. Grischkewitsch-Trochimowski[15]) gezeigt hat, geben zweiwertige Phenole mit Hexamethylentetramin schön krystallinische Verbindungen von der Zusammensetzung: $C_6H_{12}N_4 . C_6H_4(OH)_2$. Es wurde deshalb dem schwefelsauren Elektrolyten Hexamethylentetramin zugesetzt; allein die Hoffnung, das Additionsprodukt entstehe unter diesen Umständen und sei gegen Oxydation beständiger als das Brenzcatechin selbst, ging nicht in Erfüllung.

R. Kempf hat bei der Oxydation von Benzochinon als Spaltprodukte: Maleïnsäure, Traubensäure und Ameisensäure nachgewiesen. Bei meinen Versuchen konnte ich aus dem schwefelsauren Elektrolyten Maleïnsäure, aus dem salpetersauren Oxalsäure isolieren; ich habe auf die Untersuchung und den Nachweis dieser Spaltprodukte ein geringeres Gewicht gelegt, weil sie doch theoretisch von untergeordnetem Interesse sind.

Zu einem unerwarteten Resultat führte die elektrolytische Oxydation von Benzol in ammoniakalischer Emulsion. Bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung ergab die analytische Untersuchung der Anodengase große Mengen von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd; es handelt sich dabei selbstverständlich um die letzten Abbauprodukte des Brenzcatechins. Es stand nun auf Grund der Theorie von Fr. Fichter über die Harnstoffbildung[16]) zu erwarten, daß das reichlich entwickelte Kohlenoxyd bei Gegenwart von konz. Ammoniak über Formamid zur Bildung von Harnstoff führt, und eine vorläufige qualitative Untersuchung der Oxydationsprodukte schien diese Annahme zu bestätigen. Aber der erhaltene gelbbraune, amorphe, in Wasser recht schwer lösliche Körper kann nicht Harnstoff sein: alle seine Eigenschaften und seine Zusammensetzung machen es wahrscheinlich, daß Melanurensäure (Monoamid der Cyanursäure) vorliegt:

[15]) Centralblatt *1910* I, 735.

[16]) Verh. d. Naturf. Ges. in Basel *23*, 222 (1912).



Die Erklärung für die Bildung der Melanurensäure ist offenbar folgende: Das durch anodische Zerstörung des Benzols entstehende Kohlenoxyd tritt mit Ammoniak zu Formamid zusammen, das seinerseits anodisch zu Harnstoff oxydiert wird. Wie man aus den Angaben von James Walker, Hambly[17])[18]) und R. Escales[19]) weiß, steht Harnstoff im reversiblen Gleichgewicht mit isocyansaurem Ammonium:

$$CO(NH_2)_2 \rightleftarrows CON \,.\, NH_4$$

In unserm Falle muß (aus welchem Grunde kann ich nicht angeben) das Gleichgewicht stark nach rechts verschoben sein. Daß dann die Cyansäure zu Cyanursäure und zu deren Monoamid kondensiert wird, ist nicht so merkwürdig; die Kondensation wird vielleicht durch die Gegenwart von Benzol oder durch das in kleiner Menge nachweisbare Hydrochinon begünstigt. Das Endresultat, Melanurensäure, entspricht vollständig dem Harnstoff, der aus Carbaminat-Ammoniaklösung (ohne Benzol) durch elektrolytische Oxydation erhalten wird.

D. Theorie der elektrolytischen Oxydation des Benzols.

Zusammenfassend geben die oben geschilderten Versuche folgende klare Auffassung über den Verlauf der anodischen Oxydation von Benzol. In erster Phase wird Benzol zu Phenol oxydiert. Phenol ist im Elektrolyten leicht löslich und zudem ein viel besserer Depolarisator; es wird deshalb sofort weiter oxydiert zu Hydrochinon einerseits und Brenzcatechin andererseits. Aus Hydrochinon entsteht in letzter Phase Chinon, das erhalten bleibt, so lange unverändertes Benzol vorhanden ist; wird kein Diaphragma angewendet, so ist die

[17]) [18]) [19]) J. chem Soc. London *67*, 746. Centralbl. *95*, II 441, 567. Chem. Ztg. *35*, 595 (1911).

Schutzwirkung infolge kathodischer Reduktion des Chinons zu Hydrochinon noch größer. Brenzcatechin ist der Oxydation sehr leicht zugänglich und wird bis zu Kohlenoxyd und Kohlendioxyd abgebaut.

Die elektrolytische Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen verläuft demnach ganz analog wie die Oxydation mitWasserstoffsuperoxyd, welche C. F. Cross, E. J. Bevan, Th. Heiberg[20]) am Benzol und Martinon[21])[22]) am Phenol durchgeführt haben. In den verschiedenen Arbeiten über elektrolytische Oxydation, welche im Verlaufe der letzten Jahre im hiesigen Laboratorium durchgeführt wurden, hat es sich häufig gezeigt, daß die anodische Oxydation und die chemische Oxydation mit Hydroperoxyd vollkommen parallel geht, es seien nur einige Beispiele darüber zusammengestellt:

Ausgangsmat.	Oxydatprod.	el'chemisch	mit H_2O_2
Benzylsulfid	Benzylsulfoxyd	*F. Fichter* u. *Ph. Sjöstedt* B. *43*, 3422 (1910)	*O. Hinsberg* B. *41*, 2836 (1908)
Phenylsulfid	Phenylsulfoxyd u. Phenylsulfon	„	*O. Hinsberg* B. *43*, 289 (1910)
Thioharnstoff	Formamidindisulfidsalze	*F. Fichter* u. *W. Wenk* B. *45*, 1373 (1912)	*H. Storch* M. *11*, 452 (1890)
Äthylsulfid	Äthylsulfoxyd u. Äthylsulfon	„	*R. Pummerer* B. *43*, 1407 (1910)
Äthylalkohol in Ammoniak	Acetamidinnitrat	*Fr. Fichter* Z. f. El'chem. *18*, 652 (1912)	mit $(NH_4)_2S_2O_8$)
		F. Stutz u. *Grieshaber* Verh. Naturforsch. Ges. Basel *23*, 253 (1912)	
Methylendisulfosäure	Schwefelsäure und Kohlendioxyd	an Platinanoden	mit H_2O_2
		Th. Lichtenhahn, unveröffentlichte Versuche.	

Ich darf wohl in diesem Zusammenhange an ein anderes frappantes Beispiel analoger Aktion der anodischen Oxydation

[20]) Ber. *33*, 2015 (1900).
[21]) [22]) Bl. *43*, 156; Ber. *18*, Ref. 379 (1885).

und des Hydroperoxyds erinnern: an die Bildung der Ueberschwefelsäure, die doch erst von J. d'Ans und W. Friedrich[23]) mit Hilfe von Hydroperoxyd in reinem Zustand erhalten worden ist.

Noch mehr als die Bildung der Ueberschwefelsäure erscheint die Kolbe'sche Reaktion, die Bildung von Aethan aus Alkaliacetat an der Anode, als eine spezifisch elektrochemische Wirkung. Doch fehlt auch in diesem Fall die Analogie mit der Wirkung des Hydroperoxyds nicht; denn Schützenberger[24]) hat beobachtet, daß Bariumperoxyd mit Essigsäureanhydrit Aethan und Kohlendioxyd liefert, und F. Förster und A. Piguet betonten vor etwa 10 Jahren[25]), daß zurzeit nicht entschieden werden könne, ob die Aethanbildung auf Entladung der Acetatanionen oder auf Oxydation der Essigsäure beruhe.

Bei einer großen Zahl von anodischen Oxydationen organischer Stoffe ist also eine auffallende Aehnlichkeit festzustellen zwischen der Wirkung des elektrolytisch entwickelten Sauerstoffs und der Wirkung des Hydroperoxyds. Das kann mit dem Potential der Anode zusammenhängen: nach der Potentialsammlung von R. Abegg, Fr. Auerbach und R. Luther[26]) beträgt das Normalpotential von Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung + 1.66 Volt, es wird also nur übertroffen von unterchloriger Säure mit + 1.67, Plumbiionen mit + 1.8, Cobaltionen mit + 1.8, Ozon in saurer Lösung mit + 1.9 und Fluorgas mit + 1.9 Volt.

Aber eine andere Erklärung liegt ebenfalls sehr nahe: die Wirkung der elektrochemischen Oxydation ist die des atomaren Sauerstoffs. Die elektrochemische Chlorierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten liefert ausschließlich kernsubstituierte Produkte (Cohen, Dawson und Crosland[27]), aber keine Substitution in der Seitenkette. Das hat L. Bruner zu dem Schluß geführt, daß das elektrolytisch entwickelte Halogen als atomares in den Kern eingreife, während molekulares Halogen die

[23]) B. *43*, 1880 (1910).
[24]) C. R. *61*, 487 (1868).
[25]) Z. f. Elektrochem. *10*, 727—736 (1904).
[26]) Halle a. S. 1911.
[27]) Journ. chem. Soc. *87*, 1034 (1905).

Seitenkette substituiere[28]). Man sieht daraus die Wichtigkeit der Untersuchung von Homologen des Benzols auf ihr Verhalten bei der elektrolytischen Oxydation zur Entscheidung der Brauchbarkeit der oben entwickelten Vorstellung vom atomaren Sauerstoff.

Der Vergleichspunkt zwischen dem elektrolytisch entwickelten atomaren Sauerstoff und dem Wasserstoffsuperoxyd läge darin, daß auch das Hydroperoxyd bei seinem Zerfall atomaren Sauerstoff liefert, und zwar atomaren Sauerstoff ohne die Begleitung irgend eines die Reaktion dirigierenden Katalysators. Bei den anderen Oxydationsmitteln ist die katalytische Wirkung intermediärer Oxydationsstufen offenbar für den Erfolg häufig maßgebend: so gelingt beispielsweise die Oxydation von Benzylsulfid zu Benzylsulfon mit Kaliumpermanganat, nicht aber mit Hydroperoxyd oder elektrolytisch, obschon in der Potentialtabelle Permangansäure mit + 1.52 (resp. bei Uebergang in MnO_2 + 1.63) unter dem Wert für Wasserstoffsuperoxyd bleibt.

E. Elektrolytische Oxydation des Toluols.

Bei den Homologen des Benzols ist bis jetzt die elektrolytische Oxydation unter dem Gesichtspunkte untersucht worden, daß der anodische Sauerstoff in gleicher Weise wie Kaliumpermanganat und Chromtrioxyd auf die Seitenkette einwirken müsse. In der Tat gelingt es, unter gewissen Bedingungen, die anodische Oxydation auf die Seitenkette zu konzentrieren. So erhielt K. Puls[29]) bei der elektrolytischen Oxydation von Toluol in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung Benzoësäureäthylester und p-Sulfobenzoësäure. H. D. Law und F. M. Perkin[30])[31])[32]) oxydierten anodisch Toluol, emulgiert in verdünnter Schwefelsäure und Aceton, zu Benzaldehyd; aus o- und p-Xylol entstand der Monoaldehyd. Nach

[28]) Bull. Acad. des Sciences de Cracovie 1907, 671—730).

[29]) Chem. Ztg. *25*, 263 (1901).

[30]) [31]) [32]) Trans. Faraday Soc. *1*, 31 (1904); Chem.-News *92*, 66 (1905); Journ. chem. Soc. London *91*, 258 (1907).

K. Elbs[33]) wird p-Nitrotoluol an Platinanoden in Eisessig-Schwefelsäure glatt zu p-Nitrobenzylalkohol oxydiert.

Bei meinen Versuchen wurde das Toluol in reiner wässriger Schwefelsäure emulgiert und an einer Bleisuperoxydanode oxydiert. Schon Law und Perkin[34]) haben einen derartigen Versuch mit 4 kg Toluol angestellt, aber infolge zu langer Elektrolyse ausschließlich Kohlendioxyd und Wasser erhalten. In der Folge haben die beiden englischen Forscher dann stets mit einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Aceton gearbeitet, in welchem die zu oxydierenden Kohlenwasserstoffe zum Teil gelöst, zum Teil suspendiert wurden.

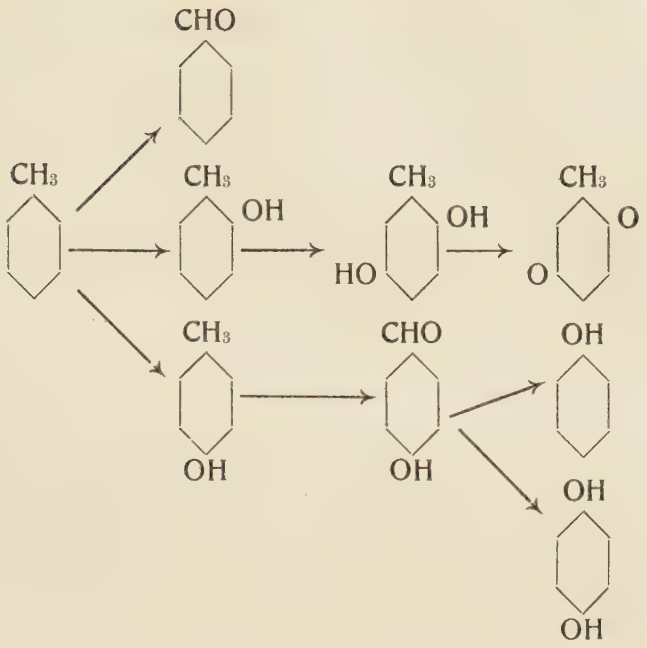
Bei der von mir angewandten, einfachen Versuchsanordnung wurde die Oxydation so lange fortgesetzt, bis etwa die Hälfte des Toluols verschwunden war. Bei der Aufarbeitung fand ich in der Toluolschicht Toluchinon, Phenol und eine kleine Menge Benzaldehyd, in der wässrigen Schicht Hydrochinon. Der Befund ist folgendermassen zu erklären: Toluol wird zur Hauptsache durch den atomaren Sauerstoff im Kern angegiffen und hydroxyliert, es entstehen o- und p-Kresol. O-Kresol wird weiter oxydiert zu Toluhydrochinon resp. Toluchinon. Beim p-Kresol greift, da die p-Stellung zur Hydroxylgruppe besetzt ist, die weitere Oxydation in die Seitenkette ein und führt zu p-Oxybenzaldehyd. Nach H. D. Dakin[35])[36]) wird p-Oxybenzaldehyd durch Wasserstoffsuperoxyd zu Hydrochinon und Ameisensäure oxydiert. Offenbar hat der anodische Sauerstoff die gleiche Wirkung. Das Phenol entsteht wohl ebenfalls bei dieser Gelegenheit, indem die Seitenkette einfach wegoxydiert wird, ohne daß Hydroxyl an ihre Stelle tritt. Eine Nachprüfung durch Oxydation der in erster Phase angenommenen Stoffe o- und p-Kresol bestätigte obige Auffassung vollkommen. Schematisch stellt sich die elektrochemische Oxydation von Toluol also folgendermaßen dar:

---

[33]) Ztschr. f. Elektrochem. *2*, 522 (1896).

[34]) Trans. Faraday Soc. *1*, 31 (1904).

[35]) [36]) Americ. chem. Journ. *42*, 477 (1909); Chem. Zentralbl. *1910*, I. 634.



Daß das Toluchinon als Chinon und das Benzohydrochinon als Hydrochinon erhalten wird, entspricht der von F. Kehrmann[37]) aufgestellten Regel, wonach die Chinone um so kräftiger oxydierend wirken, je niedriger homolog sie sind, und umgekehrt die Oxydierbarkeit der Hydrochinone mit ihrem Molekulargewicht wächst. Schüttelt man Chinon in benzolischer Lösung mit aequivalenten Mengen von Toluhydrochinon in wässriger Lösung längere Zeit durch, so findet sich das Toluhydrochinon quantitativ als Toluchinon im Benzol und das Chinon als Hydrochinon im Wasser wieder.

Der Verlauf der elektrochemischen Oxydation des Toluols hat die Brauchbarkeit meiner Hypothese vom atomaren Sauerstoff durchaus bewiesen. Entgegen der bisherigen Meinung wirft sich der anodische, atomare Sauerstoff im wesentlichen auf die Kernwasserstoffatome, und die Oxydation der Seitenkette beschränkt sich unter diesen Bedingungen auf einen untergeordneten Anteil.

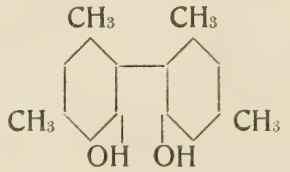
---

[37]) Ber. *31*, 979 (1898).

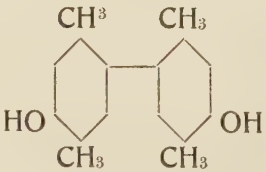
F. Elektrolytische Oxydation des p-Xylols.

Nach den Angaben von Law und Perkin[38])[39]) wird bei Kohlenwasserstoffen, die mehr als eine Methylgruppe enthalten, nur eine Gruppe durch elektrolytische Oxydation angegriffen unter Bildung des Monoaldehydes. Die beiden Autoren erhielten bei der anodischen Oxydation von p- und o-Xylol in azetonhaltiger, schwefelsaurer Lösung die entsprechenden Toluylaldehyde mit Stoffausbeuten von 30 bis 35%. Ich habe p-Xylol in verdünnter Schwefelsäure suspendiert der elektrolytischen Oxydation an einer Bleisuperoxydanode unterworfen und dabei aus dem noch vorhandenen p-Xylol neben kleinen Mengen von p- Toluylaldehyd einen in weißen Nadeln krystallisierenden Körper vom Schmelzpunkt 160—161° erhalten. Aus der wässrigen Schwefelsäure wurde Xylohydrochinon vom Schmelzpunkt 212° isoliert. Der Körper vom Schmelzpunkt 160—161° besitzt die Zusammensetzung C_8H_8O oder C_8H_9O; er ist sehr indifferenter Natur, löst sich in Wasser und läßt sich daraus in prächtigen, seidenglänzenden Krystallen erhalten, die keine ausgeprägte Farbenreaktion weder mit Ferrichlorid noch mit konz. Schwefelsäure zeigen. Wie die Molekulargewichtsbestimmung zeigte, muß es sich um ein bimolekulares Kondensationsprodukt handeln; es wäre da an die Bixylenole zu denken, deren eines beispielsweise von E. Bamberger[40]) beschrieben worden ist (Formel I), während aus p-Xylol durch Oxydation ein Isomeres (Formel II) entstehen müßte.

I.



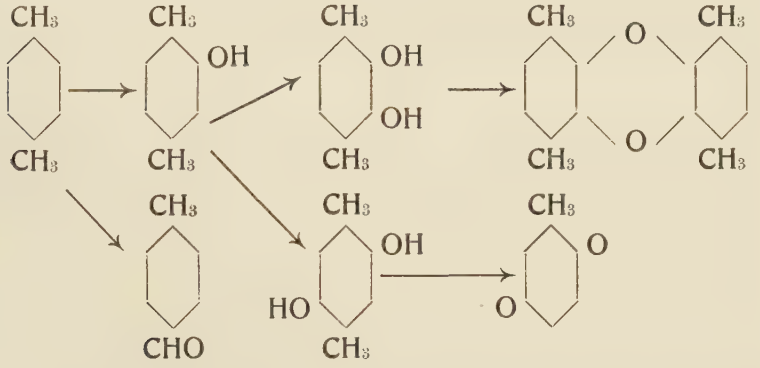
II.



Allein im Bamberger schen Bixylenol sind die durch die beiden Phenolhydroxyle bedingten sauren Eigenschaften vollkommen erhalten; das Oxydationsprodukt aus p-Xylol aber löst sich in Alkalien nicht leichter als in reinem Wasser, es kann somit keine freien Phenolhydroxyle enthalten. Ich betrachte

[38]) [39]) Chem. News *92*, 66 (1905); Journ. chem. Soc. London, *91*, 258 (1907).
[40]) Ber. *40*, 1926 (1907).

es deshalb als einen Abkömmling des Diphenylendioxyds[41)42)43)44)]. Die Resultate der Elementaranalyse lassen sich mit dieser um 2 Wasserstoffatome ärmern Formel ebensogut vereinigen wie mit der des Bixylenols. Die Bildung eines Homologen des Diphenylendioxyds aus p-Xylol durch elektrolytische Oxydation muß folgendermassen erklärt werden: p-Xylol wird in erster Linie hydroxyliert: aus dem einzigen, denkbaren p-Xylol entstehen durch weitere Oxydation wie beim Benzol nebeneinander das entsprechende Brenzcatechin und das entsprechende Hydrochinon; das letztere ließ sich als solches nachweisen, weil es nur bis zum p-Xylochinon oxydiert aber nicht zerstört wird, während vom Xylobrenzcatechin nur ein kleiner Teil erhalten bleibt, der nämlich infolge von Wasserentziehung in der unmittelbaren Nähe der Anode in das p-Dixylylendioxyd übergeht. Neben diesen Hydroxylierungen verläuft noch die Oxydation zum p-Toluylaldeheyd; der ganze Reaktionskomplex stellt sich also schematisch folgendermaßen dar:



Der Nachweis des p- Xylylendioxyds ist somit ein Beleg dafür, daß nicht nur beim Benzol, sondern auch beim p-Xylol neben dem p-Dioxykörper der o-Dioxykörper entsteht.

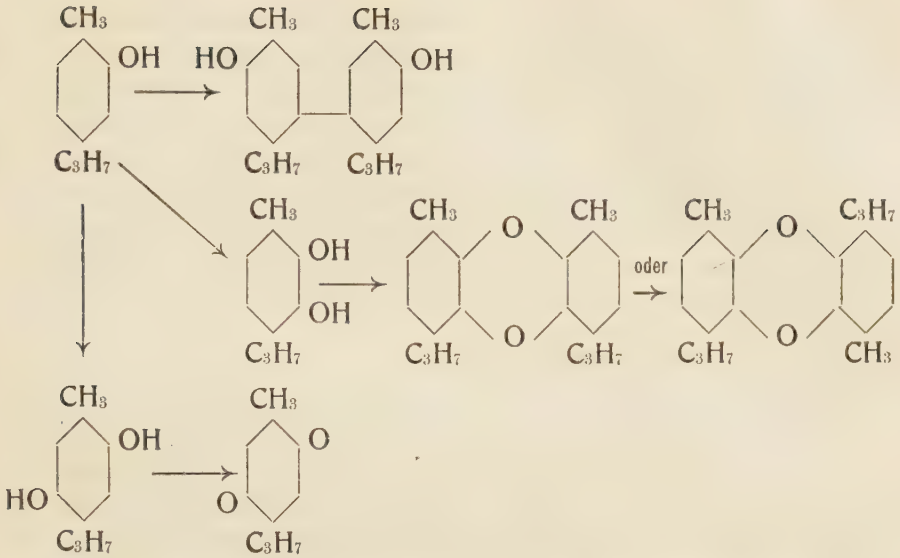
[41)42)43)44)] *F. Ullmann* und *A. Stein*, Ber. *39*, 622 (1906); C. *1910* II. 349; D. R. P. 223367; *Friedländer*, Fortschr. d. Teerfarbenfabr. X. 155.

G. Elektrolytische Oxydation des Thymols.

Statt eines Benzolhomologen mit längerer aliphatischer Seitenkette wählte ich das entsprechende Phenol, um es der elektrochemischen Oxydation zu unterwerfen. Thymol wurde in verdünnter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 60° fein suspendiert und an einer Bleisuperoxydanode oxydiert. Der braungefärbte Elektrolyt wurde nach beendeter Elektrolyse durch Destillation mit Wasserdampf vom unveränderten Thymol befreit und ein sich ausscheidender brauner Harzklumpen herausgenommen. Aus dem schwefelsauren Filtrat konnte durch Aetherextraktion Thymohydrochinon vom Schmelzpunkt 139.5° mit einer Stromausbeute von 5,86% erhalten werden. Der Harzklumpen schied sich durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge in einen löslichen und einen unlöslichen Anteil. Der in Natronlauge lösliche Stoff hat Phenolcharakter und ist nur schwer in reinem krystallisiertem Zustande zu isolieren; soweit meine Beobachtungen reichen, handelt es sich um ein vielleicht noch durch Isomere verunreinigtes Bithymol, dessen Eigenschaften ziemlich gut mit den Angaben in der Literatur übereinstimmen. Das Bithymol wurde von Dianin[45]) durch Oxydation von Thymol mit Ferrichlorid erhalten, und später von Messinger und Pickersgill[46]) und von Cousin und Hérissey[47]) untersucht. Wichtig ist die Angabe von Brissemort und Blanchetière[48]), wonach Thymol durch Oxydation mit Hydroperoxyd Bithymol liefert.

Der in Alkali unlösliche Stoff hat äußerlich denselben Charakter wie das Bithymol, und seine Elementaranalyse ergab ähnliche Werte. Die Unlöslichkeit in Alkali aber zwingt entweder zu der unwahrscheinlichen Annahme, daß neben dem normalen, alkalilöslichen Bithymol ein isomeres existiere, das aus unbekannten Gründen (sterische Hinderung?) alkaliunlöslich sei, oder wir müssen denselben Ausweg beschreiten, wie beim p-Xylol, durch die Hypothese, es handle sich um ein substituiertes Diphenylendioxyd. Dann würde sich die Oxydation des Thymols schematisch folgendermaßen darstellen:

[45]) Ber. *15*, 1195 (1882).
[46]) Ber. *23*, 2763 (1890).
[47]) C. *1908*, I., 1388, 1697, II., 51.
[48]) C. *1910*, I., 1884.



Zieht man die Bilanz der Stromausbeute, so ergibt sich, daß die Stromarbeit ungefähr zu gleichen Teilen für die Bildung von Thymohydrochinon und von Bithymol + Methylisopropyldiphenylendioxyd verbraucht wird.

Die elektrochemische Oxydation von Thymol bildet durch die Bildung des Bithymols einen weitern Beleg dafür, daß der anodische Sauerstoff analoge Resultate ergibt, wie sie das Wasserstoffsuperoxyd erzielt. Die Wesensverschiedenheit der elektrochemischen Oxydation und der Wirkung der gewöhnlichen Oxydationsmittel wird dadurch dokumentiert, daß Kaliumpermanganat und Chromtrioxyd im Thymol nicht die Kernwasserstoffatome, sondern das tertiäre Wasserstoffatom der Isopropylgruppe angreifen.

Bei der Oxydation der verschiedenen homologen Kohlenwasserstoffe und Phenole ist mir bis zum Bithymol kein Fall bekannt geworden, bei dem analog dem Drechselschen γ-Diphenol die oxydative Synthese eines Diphenylderivates unter den von mir angewandten Bedingungen stattfindet. Die Bildung des Bithymols ist aber ein Beweis dafür, daß γ-Diphenol nicht infolge einer spezifischen Wirkung des Wechselstromes entstand, sondern durch einfache Oxydation. Daß Drechsel das γ-Diphenol fassen konnte, liegt wohl darin begründet, daß die Oxydationswirkung seiner kommutierten Ströme gering war; bei meiner Versuchsanordnung wird das

lösliche γ-Diphenol vermutlich sofort weiter oxydiert zu Hydrochinon und Chinon. Erst die große Schwerlöslichkeit des Bithymols sichert ihm genügenden Schutz vor der Oxydationswirkung der Anode, sodaß es als Endprodukt isoliert werden kann. Vielleicht sind die Diphenole normale, regelmäßige Zwischenprodukte der Hydrochinonbildung, und die bisher aufgestellten Schemata in dem Sinne zu modifizieren, daß in die Reihe Benzol —➤ Phenol —➤ Hydrochinon als dritte, sehr rasch durchlaufene Stufe das Glied p-Diphenol einzuschieben ist.

H. Elektrochemische Oxydation von Trichlorphenol.

E. Faust[49]) hat durch Einwirkung von Salpetersäure auf Trichlorphenol Dichlorhydrochinon erhalten. Weselsky[50]) gelangte zum gleichen Ziel durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Trichlorphenol. Auf chemischem Wege ist es also ein Leichtes, das im symmetrisch gebauten Trichlorphenol zur Hydroxylgruppe p-ständige Chloratom herauszuwerfen und durch ein zweites Hydroxyl zu ersetzen. Es interessierte mich deshalb, ob diese Reaktion auch auf elektrochemischem Wege zu erreichen ist. Tatsächlich ist es mir gelungen, durch Oxydation von Trichlorphenol an einer Platinanode zum Dichlorhydrochinon zu gelangen. Immerhin ist die Ausbeute unbefriedigend und beträgt, als Stromausbeute berechnet, blos 1.89%.

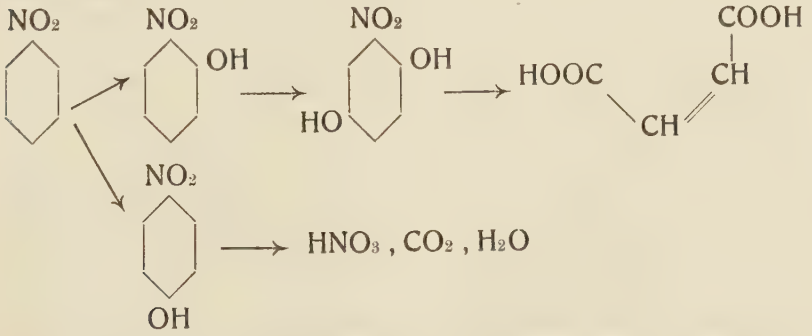
I. Elektrochemische Oxydation von Nitrobenzol.

Nach der oben entwickelten Theorie (Kapitel D) beruht die Wirkung des anodischen Sauerstoffs auf der Einführung von Hydroxylgruppen in den aromatischen Kern, und die einzigen beständigen Endprodukte, die in reichlicher Menge entstehen können, sind normaler Weise die Chinone. Unter diesem Gesichtspunkte war es nun von speziellem Interesse, das Verhalten des Nitrobenzols kennen zu lernen; denn einerseits besitzen die Nitrokörper

[49]) Ann. *149*, 153.
[50]) Ber. *3*, 646 (1870).

eine große Widerstandskraft gegenüber den Oxydationsmitteln, und andererseits ist ein beständiges Endprodukt, wenn einmal die Oxydation eingesetzt hat, nicht zu erwarten, weil ein Nitrochinon nicht existiert. Wohl glaubte P. Friedländer den Körper durch Oxydation von Nitroaminophenol mit Chromsäure dargestellt zu haben; wie aber F. Kehrmann und M. Idzkowska[51]) gezeigt haben, ist das Friedländersche Produkt kein freies Nitrochinon, sondern ein Diphenylaminderivat. — In allen anderen Fällen konnte ich nun die Oxydation auf der Hydrochinonstufe festhalten, weil ich kein Diaphragma anzuwenden brauchte. Aber gerade beim Nitrobenzol durfte ich diesen einfachen Kunstgriff nicht anwenden, weil sonst die Nitrogruppe angegriffen worden wäre; so war es nicht möglich, auf Nitrohydrochinon hinzuarbeiten, das von K. Elbs[52]) durch Oxydation von o-Nitrophenol mit Ammoniumpersulfat dargestellt worden ist und das demgemäß bei der elektrochemischen Oxydation wohl zu erwarten wäre.

Die Versuche ergaben nun in der Tat, daß Nitrobenzol nur sehr schwer angegriffen wird; sobald aber die Reaktion einmal einsetzt, geht sie unaufhaltsam bis zu den einfachsten Abbauprodukten weiter, von denen nur Maleïnsäure zu isolieren war. Meine Versuche gestatten mir noch nicht, eindeutig zu entscheiden, über welche Zwischenprodukte der Weg zur Maleïnsäure führt: Oxydiert man die drei isomeren Nitrophenole selbst, so liefern sowohl o- als m-Nitrophenol Maleïnsäure, während p-Nitrophenol völlig abgebaut wird. Ich halte aber das Schema:



für den richtigsten Ausdruck des Verlaufes der Oxydation.

[51]) Ber. *32*, 1065 (1899).
[52]) J. pr. Ch. [2] *48*, 179.

K. Elektrochemische Hydrierung von Phenol und Maleïnsäure.

Im Verlauf meiner bisherigen Darlegungen haben zwei der von Drechsel bei seiner Wechselstromelektrolyse isolierten Produkte noch keine Erwähnung gefunden, nämlich das Cyclohexanon und die Bernsteinsäure. Ich habe bei meinen Gleichstromversuchen mit Bleielektroden sehr häufig Maleïnsäure als Endprodukt des oxydativen Abbau's aromatischer Körper gefunden; aber Bernsteinsäure ist mir nie begegnet. Im Gegensatz dazu hat Drechsel nie Maleïnsäure beobachtet. Beide Körper sind offenbar durch Reduktion entstanden und dabei ist ein Faktor nicht außer Acht zu lassen, der die Reduktionswirkung der Platinelektroden beim negativen Stromstoß in hohem Grade begünstigt haben mag: nämlich die Bedeckung der Elektroden mit Platinmohr, die sich im Verlauf der Wechselstromversuche an beiden Elektroden einstellte (E. Drechsel[53]).

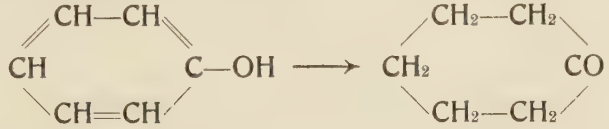
Schon Aug. Kekulé[54]) beobachtete an der (Platin-?-) Kathode Reduktion von fumar- und maleïnsaurem Alkali zu bernsteinsaurem. Ferner haben Ch. Marie[55])[56]) und J. Petersen[57])[58]) die Reduktion ungesättigter Säuren, wie Akonitsäure zu Tricarballylsäure, Oelsäure zu Stearinsäure an Quecksilber- und Nickelelektroden studiert. S. Fokin[59])[60]) untersuchte die Rolle der verschiedenen Metallhydrüre bei Reduktionsprozeßen und zeigte, daß diejenigen Metalle am wirksamsten sind, die den Wasserstoff am reichlichsten occludieren. Kupfer, Nickel, Kobalt wirken gut bei höherer Temperatur, Platin und Palladium schon bei gewöhnlicher Temperatur. In seiner Abhandlung bezeichnet er als erster die elektrolytisch-katalytische Reduktion als eine leistungsfähige Hydrierungsmethode. R. Willstätter[61]) hat die Brauchbarkeit der Methode mit nicht elektrolytisch entwickeltem, sondern molekularem Wasserstoff anläßlich seiner Phytolreduktionen erprobt. Mit Hilfe von Platinmohr und Wasserstoff

[53]) J. pr. Ch. [2] *29*, 229 (1884).
[54]) Ann. *131*, 86 (1864).
[55])[56]) Compt. r. *136*, 1331—32; C. *1903*, II. 107.
[57])[58]) Z. f. El'chem. *11*, 549 (1905); C. *1905*, I. 304.
[59])[60]) Z. f. El'chem. *12*, 749 (1906); C. *1906*, II. 758, *1907*, II. 1324.
[61]) B. *41*, 1475 (1908).

gelang ihm die Perhydrierung von Benzol. Erwähnt sei das D. R. P. 187788 (1907) von C. F. Boehringer und Söhne[62]), nach dem an platinierter Platinelektrode die ungesättigten Oelsäuren zu den gesättigten homologen Stearinsäuren reduziert werden. In neuester Zeit hat A. Skita[63]) Reduktionen bei Gegenwart von kolloidalen Platinlösungen durchgeführt. So wurde Phenol in eisessigsaurer Lösung zu Cyclohexanol reduziert. E. Drechsel hat also schon im Jahre 1884 offenbar als Erster unbewußt die Methode der katalytischen Hydrierung benützt, die heute eine so manigfaltige Anwendung gefunden hat.

Ich habe nun die elektrolytische-katalytische Hydrierung an gut platinierter Platinelektrode für die vorliegenden zwei Beispiele genauer untersucht. Es hat sich gezeigt, daß Phenol sich in wässrig-schwefelsaurer Lösung bei niederer Stromdichte quantitativ zu Cyclohexanol reduzieren läßt, während es an glatten Platinelektroden, sowie an Bleikathoden völlig unangegriffen bleibt. Das Cyclohexanol[64]), ein sekundärer Alkohol, fiel bei den Drechselschen Versuchen sofort der oxydierenden Wirkung der andern Wechselstromphase anheim und ging in das entsprechende Keton, das Cyclohexanon[65]) über. Auch diese Reaktion läßt sich glatt mit Gleichstrom durchführen. Dabei wird, wenn zu lange oxydiert wird, das Keton zum Teil zu Maleïnsäure abgebaut.

Durch die beiden ineinandergreifenden Wirkungen der beiden Stromstöße des Wechselstromes an platinierten Platinelektroden ist somit die auf den ersten Blick so befremdlich erscheinende Ueberführung des Phenols in Cyclohexanon:



befriedigend erklärt.

Was endlich die von Drechsel erhaltene Bernsteinsäure betrifft, so muß sie durch Reduktion von Maleïnsäure entstanden sein. Schon R. Kempf[66]) hat gezeigt, daß bei der

[62]) C. *1907*, II. 1287.
[63]) Chem. Ztg. *37*, 1238 (1913).
[64]) *A. Baeyer*, Ann. *278*, 98.
[65]) *A. Baeyer*, Ann. *278*, 100.
[66]) J. pr. Ch. [2] *83*, 329.

elektrochemischen Oxydation von Benzol an Bleiperoxydanoden die Reaktion zum Nebenprodukt Bernsteinsäure führt, wenn ohne Diaphragma, zu Maleïnsäure, wenn mit Diaphragma elektrolysiert wird. An glatten Platinkathoden gelingt die Reduktion der Maleïnsäure nicht, wohl aber an platinierten Platinelektroden.

L. Zusammenfassung und Schluß.

Zum Schluß stelle ich die von Drechsel erhaltenen Produkte der Wechselstromelektrolyse mit den durch Gleichstrom erhaltenen zu einem Vergleich zusammen:

Drechsels Produkte:	Meine Produkte:	Entstanden bei der
Vermeintliche Phenolaetherschwefelsäure.	Hydrochinonaetherschwefelsäure.	Oxydat. von Phenol in Kaliumsulfatlösung.
Hydrochinon	Hydrochinon-Chinon.	Oxyd. v. Phenol u. Benzol.
Brenzcatechin.	Brenzcatechin.	Oxyd. v. Phenol u. Benzol.
Diphenol.	Bithymol.	Oxyd. von Thymol.
Cyclohexanon.	Cyclohexanon.	Oxydat. von Cyclohexanol, das durch Redukt. v. Phenol entsteht.
Bernsteinsäure.	Bernsteinsäure.	Redukt. von Maleinsäure.
Oxalsäure.	Oxalsäure.	Oxyd. von Benzol in Salpetersaurer Lösung.
Ameisensäure.	Ameisensäure.	Oxydat. von Benzochinon.

(*R. Kempf*, J. pr. Ch. [2] *83*, 329.)

Wie man aus der Tabelle ersieht, ist die Bildung der Drechselschen Produkte nicht der wasserabspaltenden Wirkung des Wechselstromes zuzuschreiben, sondern sie entstehen auf Grund von Gleichstromreaktionen. Daß in der Tabelle dem Diphenol das Bithymol gegenübergestellt wird, erscheint in Anbetracht der analogen Bildungsweise der beiden Körper vollkommen berechtigt. Ameisensäure habe ich bei meinen Versuchen nicht besonders gesucht und auch nicht gefunden. Dafür hat bereits R. Kempf[67]) die Ameisensäure als natürliches Abbauprodukt bei der elektrochemischen Weiteroxydation des Benzochinons nachgewiesen.

---

[67]) J. pr. Ch. [2] *83*, 329.

II. Experimenteller Teil.

M. Oxydation des Benzols.

1. Oxydation in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an Platinanoden.

17 gr. Benzol wurden in 100 ccm 2.n. alkoholischer Schwefelsäure gelöst und an einer Platindrahtnetzanode von 50 qcm Oberfläche während 13½ Stunden der Oxydation unterworfen. Die Kathode bildete ein Bleiblech, das um die Anode im Abstand von 1 cm herumgelegt war. Die Stromstärke betrug 1 Ampère, das entspricht einer Stromdichte von 0.02 Amp./qcm. Bald nach Beginn des Stromdurchganges färbte sich der Elektrolyt gelb, dann braun. Nach mehreren Stunden trat Verharzung ein; der Geruch nach Essigsäureaethylester zeigte, daß die Oxydationswirkung sich auch auf den angewendeten Alkohol erstreckt hatte. Nach beendigter Elektrolyse wurde der Elektrolyt von Essigsäureäthylester und Alkohol durch Destillation mit Wasserdampf getrennt, von der größten Menge des gebildeten Harzes abfiltriert und mit Aether gründlich extrahiert. Der Aetherauszug ergab etwas Harz und eine kleine Menge von Hydrochinon. Hierauf wurde die mit Aether erschöpfte Lösung mit Bariumcarbonatmilch neutralisiert und vom Bariumsulfatniederschlag abfiltriert. Aus der eingeengten Lösung krystallisierten beim Stehen nebeneinander äthylschwefelsaures Barium, das durch seine Eigenschaften leicht zu charakterisieren ist, und Bariumacetat aus. Eine Bariumbestimmung im letzteren gab folgende Zahlen:

0.0940 gr. Substanz gaben 0.0865 gr. $BaSO_4$

berechnet für $Ba(OOC.CH_3)_2$	gefunden:
54.36% Ba	54.26% Ba.

Versuche mit höherer Stromdichte ergaben keine bessern Ausbeuten an Oxydationsprodukten des Benzols. Gelegentlich

konnten aber dabei Bildungen von Schwefeldioxyd und Abscheidung von Schwefel beobachtet werden; dies letztere trat bei Abwesenheit eines Diaphragmas ein. Diese Erscheinung hat ihre Ursache wohl darin, daß das bei der elektrolytischen Oxydation des Benzols gebildete Hydrochinon als ausgezeichnetes Reduktionsmittel die Schwefelsäure zu schwefliger Säure reduziert. Schweflige Säure ihrerseits ist nach verschiedenen Beobachtungen (Schönbein; Guérout[68]) Lukow[69]) der elektrolytischen Reduktion zugänglich unter Bildung von Hydroschwefliger Säure. Diese endlich zersetzt sich in freiem Zustande (J. Meyer[70]) unter Abscheidung von Schwefel nach der Gleichung:

$$2\ H_2S_2O_4 + H_2O = H_2S_2O_3 + 2\ H_2SO_3 \text{ resp. } = 3\ H_2SO_3 + S$$

Ersatz des Alkohols durch Eisessig führte zu keinem bessern Resultate; denn obschon der Eisessig nicht oxydierbar ist, verhindert er doch die Verharzung nicht und erschwert andererseits die Extraktion des Hydrochinons.

2. Oxydation in wässrig-schwefelsaurer Emulsion an Platinanoden.

In einem Filtrierstutzen von 1½ l Inhalt wurden 150 ccm Benzol durch einen Witt schen Rührer in 400 ccm 2 n. Schwefelsäure suspendiert und an einer Platinblechanode von 140 qcm Oberfläche oxydiert. Eine Bleikathode war durch eine Tonzelle vom Anodenraum getrennt.

Stromstärke = 1.4 Ampère.
Stromdichte = 0.01 Amp./qcm.
Tourenzahl des Rührers pro Minute = 780.
Strommenge = 19.88 Ampèrestunden.

Die Schwefelsäure färbte sich bald gelb und die Benzolschicht rötlich. Nach beendeter Elektrolyse wurde die Benzolschicht abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert; als Rückstand blieb eine braunrote Flüssigkeit, die

[68]) C. r. *85*, 225 (1877).
[69]) Z. f. anal. Ch. 1880, 1.
[70]) Z. f. anorg. Ch. *34*, 59 (1913).

beim Erkalten zu langen, etwas dunkel gefärbten Nadeln erstarrte. Sie wurden auf einem Tonteller getrocknet und als Chinonkrystalle erkannt. Ausbeute = 0.7 gr. Legt man der Reaktion die Gleichung:

$$C_6H_6 + 3\ O = C_6H_4O_2 + H_2O$$

zu Grunde, wonach zur Bildung von 108 gr. Chinon 6 Farad = 160.9 Ampèrestunden erforderlich sind, so berechnet sich die Stromausbeute auf 5.3%.

Die wässrige Schwefelsäureschicht wurde mit Aether extrahiert; nach Abdestillieren des Aethers blieb eine braune, schmierige Masse zurück, die, in Wasser gelöst, mit Bleiacetat einen grauweißen Niederschlag gab; derselbe wurde abfiltriert und, in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoffgas entbleit. Das Filtrat vom Schwefelblei zeigte nach Auskochen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs mit Ferrichlorid eine smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz von Soda schön violettrot wurde. Diese Reaktion zeigte Brenzcatechin an. Beim Eindampfen der entbleiten Lösung blieb indes nur eine dunkelbraune Kruste zurück; ein krystallisiertes Praeparat konnte auch aus dem Material von mehrern Elektrolysen nicht erzielt werden.

Die mit Aether erschöpfte schwefelsaure Lösung wurde dann mit Hilfe von Bariumcarbonat von Schwefelsäure befreit und das Filtrat vom Bariumsulfatniederschlag zur Trockene eingedampft. Die braune krystallinische Kruste verwandelte sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und nach Entfernung der harzigen Beimengungen in rein weiße Krystalle von maleïnsaurem Barium. Eine Bariumbestimmung im lufttrockenen Salz lieferte folgende Zahlen:

0.1496 gr. Substanz ergaben 0.1312 gr. $BaSO_4$

berechnet für Ba. $C_4H_2O_4 + H_2O$:	gefunden:
51,30% Ba.	51.15% Ba.

Bei einem zweiten Versuch wurde unter sonst gleichen Bedingungen die Stromstärke auf 4.2 Ampère und damit die Stromdichte auf 0.03 Amp./qcm. erhöht. Gegen Schluß der Elektrolyse machte sich der Geruch nach Schwefeldioxyd bemerkbar. Die Chinonausbeute betrug nun 2.07 gr., was einer Stromausbeute von 7.39% entspricht.

3. Oxydation in wässrig-schwefelsaurer Emulsion an Bleisuperoxydanoden.

Als Elektrolysiergefäß und zugleich als Anode diente ein Bleigefäß von 20 cm Höhe und 9 cm innerm Durchmesser. Ein Bleideckel mit Gummidichtung konnte auf das Gefäß mittels zwei an seitlichen Ansätzen angebrachten Schrauben gasdicht aufgeschraubt werden. Der Rührerstiel war durch einen in der Mitte des Deckels angebrachten, mit Quecksilber beschickten Glockenverschluß aus Eisen gasdicht eingeführt: das lästige Herumspritzen von Quecksilbertröpfchen beim raschen Rotieren läßt sich durch Auskleiden der Eisenglocke mit Natriumamalgam verhindern. Die Kathode bestand aus einer in einem Holzrahmen stehenden großen Bleispirale, deren Stiel isoliert durch einen seitlichen Stutzen des Deckels geführt war; ein letzter Stutzen endlich gestattete, die entwickelten Gase entweichen zu lassen oder sie zu Analysen quantitativ aufzufangen. Statt der Gasentwicklungsröhre kann auch ein Kühler oder Steigrohr eingesetzt werden, um das bei der heftigen Rührung sich verflüchtigende Benzol wieder zu kondensieren. Der Rührer wurde durch Vermittlung eines Vorgeleges durch einen $^1/_8$pferdigen Drehstrommotor angetrieben, die Tourenzahl konnte bis auf 1200 Touren pro Minute gesteigert werden. Das beschriebene Bleigefäß erwies sich als sehr zweckmäßig und kam bei allen spätern Elektrolysen an Bleisuperoxydanoden in Anwendung.

200 gr. Benzol wurden in 600 ccm 2 n. Schwefelsäure emulgiert.

Stromstärke = 4 Amp.

Stromdichte = 0.01 Amp./qcm.

Strommenge = 28.6 Ampèrestunden.

Die unveränderte Benzolschicht ergab 3.65 gr. Chinon; aus der wässrigen Schwefelsäure konnten 0.43 gr. Hydrochinon, die durch kathodische Reduktion entstanden sind, isoliert werden. Chinon und Hydrochinon zusammen repräsentieren eine Stromausbeute von 21.33%. Brenzcatechin konnte blos qualitativ nachgewiesen werden.

4. Oxydation in wässrig-schwefelsaurer Emulsion an Graphitanoden.

Als Anode dienten 9 Graphitstäbe, die halbkreisförmig in einem Filtrierstutzen angeordnet und weit oberhalb der Flüssigkeit durch Bleihülsen unter einander fest verbunden waren. Die Kathode bestand aus Bleiblech; Anoden- und Kathodenraum waren nicht getrennt. 200 ccm Benzol wurden in 600 ccm 2 n. Schwefelsäure emulgiert bei einer Stromstärke von 3.8 Ampère.

Stromdichte = 0.01 Amp./qcm.

Strommenge = 36.48 Ampèrestunden.

An Chinon wurden 2.25 gr., an Hydrochinon 0.4 gr. erhalten. Die Stromausbeute beträgt 11.01%.

5. Oxydation in wässrig-phosphorsaurer Emulsion an Platinanoden.

150 ccm Benzol wurden in 400 ccm 4fach n. Phosphorsäure emulgiert und an einem Platinblech von 126 qcm Oberfläche oxydiert. Die Bleikathode war durch eine Tonzelle vom Anodenraum getrennt. Stromstärke = 2,5 Amp. Stromdichte = 0.02 Amp./qcm.

Strommenge = 22.25 Ampèrestunden.

Chinonausbeute = 0.25 gr.

Stromausbeute = 1.67%.

Brenzcatechin konnte im Elektrolyten qualitativ nachgewiesen werden.

6. Oxydation in wässrig-phosphorsaurer Emulsion an Bleisuperoxydanoden.

Ein Vorversuch hatte gezeigt, daß Bleisuperoxydanoden in Phosphorsäure genügend haltbar sind. 250 ccm Benzol wurden in 450 ccm 4 . n. Phosphorsäure im oben beschriebenen Bleigefäß elektrolysiert. Anodenfläche = 335 qcm. Stromstärke = 3.3 Amp. Stromdichte = 0.01 Amp./qcm. Strommenge = 27.49 Ampèrestunden. Der dunkelbraun gefärbte Elektrolyt wurde von der Benzolschicht getrennt und mit Aether extrahiert. Dabei wurden 0.95 gr. Hydrochinon isoliert, was einer Stromausbeute von 5.05% entspricht.

7. Oxydation in Perchlorsäure an Platinanoden.

100 ccm Benzol wurden in 170 ccm 10% Perchlorsäure emulgiert. Die Bleikathode befand sich in einer Tonzelle. Platinanodenoberfläche = 105 qcm. Stromstärke = 2.1 Amp. Stromdichte = 0.02 Amp./qcm. Strommenge = 26.46 Ampstden. Der Elektrolyt bekam im Verlauf des Versuchs eine braunrote Färbung. Chinonausbeute = 1.00 gr. Stromausbeute = 5.65%.

Bei einem zweiten Versuch o h n e Diaphragma konnten unter der schützenden Wirkung der Kathode in 30.8 Ampèrestunden 1.65 gr. Hydrochinon erhalten werden, was einer Stromausbeute von 7.84% entspricht. Versuche mit Bleisuperoxydanoden mußten wegen zu geringer Haltbarkeit derselben in Perchlorsäure unterbleiben.

8. Oxydation in Salpetersäure an Platinanoden.

150 ccm Benzol wurden in 400 ccm 2n. Salpetersäure emulgiert. Die Bleikathode war durch ein Diaphragma vom Anodenraum getrennt. Platinanode = 140 qcm. Oberfläche. Stromstärke = 2.8 Ampère. Stromdichte = 0.02 Amp./qcm. Strommenge = 28.94 Ampèrestunden. Der Elektrolyt färbte sich bald intensiv gelb, wohl infolge Bildung einer Spur von Nitrophenol. Chinonausbeute = 0.98 gr. Stromausbeute = 4.96%. Der salpetersaure, mit Aether erschöpfte Elektrolyt wurde auf dem Wasserbade stark eingeengt; beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisierten lange farblose Nadeln aus. Sie schmolzen bei 100°, verloren dann das Krystallwasser und erstarrten wieder, um bei 189° nochmals zu schmelzen; der Stoff ist eine Säure, deren Calciumsalz in Wasser schwer löslich ist; mit Kaliumpermanganat tritt eine starke Gasentwicklung auf. Alle Eigenschaften charakterisieren somit den Körper als O x a l s ä u r e; die Ausbeute daran betrug 2.2 gr. Bei ihrer Bildung hat Salpetersäure mitgewirkt; denn Salpetersäure oxydiert Chinon zu Oxalsäure[71]).

9. Oxydation in Schwefelsäure bei Gegenwart von Hexamethylentetramin.

Eine Emulsion von 300 ccm Benzol in 500 ccm 2n. Schwefelsäure wurde im Bleigefäß unter Zusatz von 5 gr. Hexame-

[71]) *Nietzki*, Ann. *215*, 138.

thylentetramin elektrolysiert. Anodenfläche = 450 qcm. Stromstärke = 4.5 Ampère. Stromdichte = 0.01 Amp./qcm. Strommenge = 52.42 Ampèrestunden.

Der wässrige Elektrolyt ergab 2.7 gr. Hydrochinon, was einer Stromausbeute von 7.53% entspricht. Eine größere Menge an Brenzcatechin konnte auch bei diesem Versuche nicht erzielt werden. Offenbar ist die Additionsverbindung von Hexamethylentetramin mit Brenzcatechin besonders in saurer Lösung zu labil, als daß die erwartete Schutzwirkung wirklich hätte eintreffen können.

10. Untersuchung der Gase, welche bei der elektrochemischen Oxydation des Benzols entweichen.

Wie aus den obigen Versuchen zu sehen ist, steht die angewandte Strommenge in keinem übereinstimmenden Verhältnis zu der Ausbeute an Oxydationsprodukten; im günstigsten Falle berechnet sich die Stromausbeute auf 21.33%. Also blos $^1/_5$ der Stromarbeit ist für die Bildung der isolierten Oxydationsprodukte verbraucht worden. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, zu welchen Prozessen die fehlenden $^4/_5$ der angewandten Strommenge verbraucht wurden. In erster Linie schien mir die Untersuchung der Elektrodengase einiges Licht in diese Fragen zu bringen, besonders da man aus den Versuchen von R. K e m p f[72]) weiß, daß Chinon durch den anodischen Sauerstoff einen weitgehenden Abbau erleidet. Zu diesem Zwecke wurden 200 gr. Benzol in wässrig-schwefelsaurer Emulsion bei einer Stromdichte von 0.01 Amp./qcm. und einer Stromstärke von 4 Ampère der elektrolytischen Oxydation unterworfen. Die coulombmetrisch gemessene Strommenge betrug 34.98 Ampèrestunden. Tourenzahl des Rührers = 1240. Von den 200 gr. Benzol wurden während der Elektrolyse 27 gr. Benzol verbraucht. 1.88 gr. Hydrochinon wurden aus der wässrigen Schwefelsäure durch Aether extrahiert. Diese entsprechen einer Stromausbeute von 6.68%. Mittels eines Gasentwicklungsrohres in dem einen Stutzen des gasdicht aufgesetzten Deckels konnten die Elektrodengase bequem aufgefangen, gemessen und von Zeit zu Zeit im O r s a t schen Apparat auf Kohlendioxyd, Sauerstoff und Kohlenoxyd quantitativ unter-

[72]) J. pr. Ch. [2] *83*, 329.

sucht werden. Die gewonnenen Resultate möge die folgende Tabelle veranschaulichen:

Zeitpunkt der Gasentnahme	100 ccm Gas entwickeln sich in Minuten:	100 ccm Gas enthalten				
		CO_2	= ccm pro Min.	O_2	CO	= ccm pro Min.
9^{05} Uhr (Beginn)						
9^{21}	3.1	1.50	0.484	11.11	1.8	0.581
9^{56}	3.75	4.31	1.15	—	—	—
11^{12}	6.283	8.70	1.384	—	—	—
12^{07}	8.716	11.9	1.365	2.8	3.3	0.3786
3^{13}	15.66	11.8	0.7535	4.8	2.7	0.1725
3^{32}	17.00	11.9	0.70	3.0	3.5	0.2059
3^{53}	19.33	13	0.6725	2.4	1.8	0.09312
4^{39}	15.25	9.1	0.596	2.1	0.7	0.04524
5^{05}	15.75	13.2	0.838	1.4	2.1	0.127

Zieht man einen 20 Minuten langen Unterbruch der Elektrolyse in Abrechnung, so berechnet sich ihre Dauer auf 460 Minuten, während welchen ca. 430 ccm Kohlendioxydgas und 192 ccm Kohlenoxydgas entwickelt wurden. Zieht man die Bilanz, so ergibt sich auf Grund der Reaktionen:

I. $C_6H_6 + 3\ O = C_6H_4O_2 + H_2O$
(6 Farad)

II. $C_6H_6 + 13\ O = 4\ CO_2 + 2\ CO + 3\ H_2O$
(26 Farad)

folgendes:

Von den verbrauchten 27 gr. Benzol sind 1.33 gr. zu Hydrochinon oxydiert worden, dessen Bildung eine Strommenge von 1.83 Ampèrestunden beansprucht. Subtrahiert man diese 1.83 Ampèrestunden von der Gesamtstrommenge, so bleiben noch 33.15 Ampèrestunden, die im Sinne der Formel II 3.7 gr. Benzol zerstören können. Diese 3.7 gr. Benzol müssen dann 6378.8 ccm Kohlendioxyd- und Kohlenoxydgas liefern. Vergleicht man dieses Volumen mit der bei der Elektrolyse erhaltenen Gesamtgasmenge (622 ccm), so sieht man, daß es ca. den 10-fachen Wert darstellt; dabei ist allerdings in Betracht zu ziehen, daß nicht alles entwickelte Kohlendioxydgas entweicht, sondern ein Teil in der wässrigen Schwefelsäure gelöst bleibt.

Von den verbrauchten 27 gr. Benzol können also auf dem oben angeführten Wege blos ca. 5 gr. in Rechnung gebracht werden. Die mangelnde Uebereinstimmung zwischen der Menge des zerstörten Benzols und der Summe der nachgewiesenen Oxydationsprodukte deutet darauf hin, daß noch Stoffe entstanden sein können, die in Wasser leicht löslich, in Aether unlöslich sind; als solche kämen Oxysäuren in Frage, z. B. Weinsäure, bezw. Traubensäure oder Carboxytartonsäure.

Von den im Verlauf unserer Versuche erhaltenen Oxydationsprodukten ist Brenzcatechin immer nur in geringen Mengen nachgewiesen worden. Offenbar ist das derjenige Stoff, der durch weitergehende Oxydation völlig zu gasförmigen Produkten abgebaut wird. Ich unterwarf nun Brenzcatechin der elektrolytischen Oxydation, in der Hoffnung, die Zusammensetzung der Anodengase zeige eine gewisse Analogie mit derjenigen aus dem Benzolversuch. 25 gr. Brenzcatechin wurden in 600 ccm 2n. Schwefelsäure gelöst und im Bleigefäß bei einer Stromstärke von 4. Ampère und einer Stromdichte von 0.01 Amp./qcm. anodisch oxydiert. Strommenge = 17.37 Ampèrestunden. 10.15 gr. Brenzcatechin konnten durch Extraktion mit Aether zurückgewonnen werden. Die Gasanalyse ergab folgende Resultate:

Zeitpunkt der Gasentnahme	100 ccm entwickeln sich in Minuten:	100 ccm Gas enthalten				
		CO_2	= ccm pro Min.	O_2	CO	= ccm pro Min.
10^{10} Uhr (Beginn)						
10^{25}	3.4	3.7	1.0882	9.6	0.3	0.0882
10^{53}	3.13	9.6	3.067	2.4	1.1	0.351
11^{27}	3.116	15.9	5.102	1.4	2.1	0.673
11^{47}	3.116	18.0	5.776	1.7	2.5	0.802
12^{46}	3.016	19.9	6.598	1.4	2.4	0.795
1^{18}	3.16	20.3	6.424	1.0	2.2	0.696
2^{07}	3.66	20.1	5.494	1.5	2.5	0.683

Nach der Gleichung:

$$C_6H_6O_2 + 11\ O = 4\ CO_2 + 2\ CO + 3\ H_2O$$

verbrauchen 108 gr. Brenzcatechin 22 Farad, oder die verwendeten 17.37 Ampèrestunden können von den im Verlauf der

Elektrolyse verschwundenen 14.84 gr. Brenzcatechin nur 3.18 gr. oxydieren und müßten daraus 3960 ccm liefern. (2 Vol. CO_2 + 1 Vol. CO.) Nach obiger Tabelle beträgt aber die Gesamtgasmenge nur 1410 ccm (1253.6 ccm Kohlendioxyd und 156.4 ccm Kohlenoxyd.), also blos den dritten Teil der berechneten. Aus den gewonnenen Resultaten läßt sich der Schluß ziehen, daß speziell das Brenzcatechin völlig zu gasförmigen Produkten abgebaut wird, doch läßt auch hier die mangelnde Uebereinstimmung zwischen der Menge des zerstörten Brenzcatechins und der Oxydationsprodukte die Möglichkeit der Bildung leicht löslicher Oxysäuren offen.

11. Oxydation in ammoniakalischer Suspension an Platinanoden.

250 ccm Benzol wurden in 500 ccm konzentriertem Ammoniak emulgiert. Um das Ammoniak für die Stromvermittlung genügend leitend zu machen, wurde ihm Ammoncarbonat zugesetzt und zwar auf je ein Liter 24 gr., was einer an Ammoncarbonat ¼ normaler Lösung entspricht. Als Anode diente ein Platinblech von 140 qcm. Oberfläche, als Kathode eine in Zickzackform zusammengelegte Bleischlange, die gleichzeitig als Kühler wirkt. Stromstärke = 8 Amp. Stromdichte = 0.057 Amp./qcm. Strommenge = 120 Ampèrestunden. Der Widerstand im Elektrolyten war bei dieser Anordnung sehr hoch; es mußte infolgedessen die Flüssigkeit von innen durch das Kathodenrohr und von außen gut gekühlt werden. Das Platinblech überzog sich mit einer braunroten Kruste; der Elektrolyt erhielt eine braune Farbe. Infolge kräftigen Rührens und starker Gasentwicklung gingen sowohl Benzol als Ammoniak durch Verdunsten verloren; ihre Menge wurde deshalb zeitweise durch Nachgießen ergänzt. Nach beendeter Elektrolyse wurde die Benzolschicht abgehoben und die ammoniakalische Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Das Ammoniak und das zugesetzte Ammoncarbonat verflüchtigte sich, und als Rückstand blieben neben untergeordneten Mengen von Ammoniumnitrat, nur die Oxydationsprodukte zurück. Das in der Schale schließlich erhaltene, fast schwarze Pulver wurde mit Alkohol extrahiert; allein es löste sich sozusagen nichts auf, und der erwartete Harnstoff konnte nicht nachgewiesen wer-

den. Darauf wurde das Pulver mit wenig heißem Wasser ausgezogen und vom unlöslichen schwarzen Rückstand abfiltriert. Beim Erkalten fiel aus der braunroten Lösung ein braunes Pulver aus (0.5 gr.), das auch unter dem Mikroscop nicht mit überzeugender Sicherheit als krystallinisch erkannt wurde. Einzelne schöne, lange Nadeln ließen sich leicht als Hydrochinonkrystalle identifizieren. Die Hauptmenge des Oxydationsproduktes ist in Alkohol und Aether unlöslich; sie wurde mit Aether gründlich extrahiert und dadurch das Hydrochinon entfernt. Seine Menge war übrigens gering: immerhin ist es interessant, zu konstatieren, daß es auch bei der Oxydation in ammoniakalischer Lösung entsteht. Der braune Körper, das neue Oxydationsprodukt des Benzols, ist in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich: seine wässrige Lösung gibt mit Mercurinitrat und mit Kupferacetat Fällungen und mit Silbernitrat einen gelatinösen weißen Niederschlag. Der Körper ist amphoterer Natur und löst sich in Säuren und Alkalien, um beim Erkalten wieder auszufallen. In ammoniakalischer Lösung mit Bariumchloridlösung erhitzt, gibt er eine Trübung. Seine wässrige Lösung reagiert neutral; dagegen spaltet er beim Kochen mit Alkalien leicht Ammoniak ab. Wenn man den Körper im Reagensglas trocken erhitzt, so liefert er neben Ammoniak ein weißes, langnadliges Sublimat, offenbar Cyanursäure. Es gelang mir nicht, den Körper in deutlich krystallinischer Form zu erhalten; durch mehrfach wiederholtes Auflösen in siedendem Wasser schied sich die Substanz an der Wandung der Glasgefäße als zusammenhängende, äußerlich amorphe Schicht ab, deren Farbe aber durch das wiederholte Umfällen (Umkrystallisieren?) wesentlich heller wurde. Ich betrachte das Oxydationsprodukt als Melanurensäure.

Analysen:

I. 0,1329 gr. Substanz ergaben
0.1551 gr. CO_2 und 0.0563 gr. H_2O

II. 0.1021 gr. Subst. ergaben 39.9 ccm N. (748,6 m/m, 20°)

berechnet für: $C_3H_4O_2N_4$	gefunden:
C = 28.08%	I. C = 31.83%
H = 3.15%	H = 4.74%
O = 24.96%	—
N = 43.81%	II. N = 44.84%

Der zu hohe Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff mag auf die kleinen Mengen der Analysensubstanz und auf die Unreinheit des Präparates zurückzuführen sein: ein Gehalt an Hydrochinon würde die Kohlenstoffzahl stark heraufdrücken. Im ganzen stimmen aber die Eigenschaften meines Oxydationsproduktes ziemlich gut überein mit dem in der Literatur vorhandenen Beschreibung der Melanurensäure[73])[74])[75]). Die Melanurensäure bildet mit Melam, Amelin und Ammelid eine Körperklasse, deren einzelne Glieder sich kaum durch charakteristische Reaktionen unterscheiden lassen; es ist also nicht undenkbar, daß das Oxydationsprodukt eher dem Ammelid oder Ammelin entspricht.

Die bisher geschilderten Versuche mit Benzol hatten ergeben, daß die günstigsten Oxydationswirkungen an Bleisuperoxydanoden erzielt werden. Derartige Anoden haben bei ihrer Billigkeit vor Platin den großen Vorteil, daß sie in jeder gewünschten Form und Größe zur Verfügung stehen. Aus diesen beiden Gründen kamen bei den meisten folgenden Versuchen Bleisuperoxydanoden zur Anwendung.

N. Oxydation von Phenol.

1. In schwefelsaurer Lösung.

30 gr. Phenol wurden in 600 ccm 2n. Schwefelsäure gelöst und in dem oben beschriebenen Bleigefäß mit einer Anodenoberfläche von 400 qcm. oxydiert. Als Kathode diente eine Bleispirale. Stromstärke = 4 Ampère. Stromdichte = 0.01 Amp./qcm. Strommenge = 89.4 Ampèrestunden. Während der Elektrolyse wurde die Flüssigkeit mit Hilfe eines langsam rotierenden Rührers durchgemischt. Bald nach Beginn des Versuchs schied sich auf der Flüssigkeitsoberfläche eine harzige, braune Schicht ab, die aber im weitern Verlauf der Oxydation wieder verschwand. An der Anode fand Gasentwicklung statt; offenbar entwich Sauerstoff und es wurde demgemäß ca. das dreifache der theoretischen Strommenge durchge-

[73]) [74]) [75]) *Liebig*, Ann. *10*, 30; *J. H. Jäger*, Ber. *9*, 1554; *P. Klason*, J. pr. Ch. [2] *33*, 290.

leitet. Nach beendeter Elektrolyse wurde der braungefärbte Elektrolyt mit Schwefeldioxydgas behandelt, um das durch den kathodischen Wasserstoff nicht angegriffene Chinon in Hydrochinon zu verwandeln. Dann wurde das unveränderte Phenol durch Destillation mit Wasserdampf entfernt und die zurückbleibende Schwefelsäurelösung gründlich mit Aether extrahiert; der Aetherauszug gab nach dem Trocknen und Abdestillieren eine klebrige, braune Krystallmasse. Diese wurde in feuchtem Zustande auf einen Tonteller gestrichen, wodurch die harzigen Anteile aufgesaugt wurden. Das nunmehr fast rein weiße Produkt wurde in Wasser gelöst und mit Bleizuckerlösung versetzt. Es entstand ein grauer Niederschlag, der abfiltriert, in Wasser suspendiert und durch Schwefelwasserstoffgas entbleit wurde. Das Filtrat vom Bleisulfid ergab die Brenzcatechinreaktion; doch gelang es nicht, daraus Krystalle zu erhalten. Das Filtrat vom Bleizuckerniederschlag wurde mit Aether extrahiert und das weiße Produkt, nach Abdestillieren des Aethers, aus Benzol oder Petrolaether umkrystallisiert. Die schönen, langen Nadeln schmolzen bei 169°; mit einem Tropfen Ferrichlorid gekocht, geht der Körper in Chinon über; diese Reaktionen charakterisieren ihn mit Sicherheit als Hydrochinon.

In einer Serie von Versuchen wurde der Einfluß der Anodenstromdichte auf die Ausbeute untersucht und folgendes Resultat erhalten:

Versuch	Angewandtes Phenol	Stromdichte	Strommenge Ampstden.	Hydrochinon gr.	Stromausbeute
1.	15 gr.	0.02	41	2.75	6.54 %
2.	30 gr.	0.01	89.4	6.80	7.41 %
3.	15 gr.	0.005	39.6	4.90	12.06 %
4.	15 gr.	0.0025	16.3	4.55	34.02 %
5.	15 gr.	0.00125	16.3	3.42	20.98 %

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, steigt die Stromausbeute mit abnehmender Stromdichte bis zu einem Maximum bei Versuch 4., dann sinkt sie. Das Maximum schien mir zunächst unwahrscheinlich und ich vermutete einen Versuchsfehler. Allein eine Nachprüfung mit der kritischen Anodenstromdichte hat mir das fragliche Ausbeuteoptimum durchaus bestätigt.

2. In neutraler Lösung.

Drechsel hat bei seinen Wechselstromelektrolysen von Phenol in neutraler bezw. ganz schwach kohlensaurer Lösung gearbeitet. Um zu seiner vermeintlichen Phenolaetherschwefelsäure zu gelangen, wurden 10 gr. Phenol in 600 ccm 1.n Kaliumsulfatlösung aufgelöst und in der vorherbeschriebenen Art mit 14.5 Ampèrestunden bei einer Anodenstromdichte von 0.005 Amp./qcm elektrolysiert. Nach 6 Stunden Dauer wurde der braunrot gefärbte Elektrolyt auf seine Neutralität geprüft; er zeigte saure Reaktion, wohl infolge der Bildung von Oxalsäure. Er wurde daher mit verdünnter Pottaschelösung genau neutralisiert und weiter oxydiert. Nach beendeter Elektrolyse wurde das unveränderte Phenol quantitativ durch Destillation mit Wasserdampf entfernt, das Sulfation durch Bariumchloridlösung in der Siedehitze gefällt, der Bariumsulfatniederschlag abfiltriert, das Filtrat eingeengt und von einer nachträglich entstandenen Trübung schließlich nochmals abfiltriert. Die klare Lösung, die überschüssiges Bariumchlorid enthielt, gab nun beim Ansäuren mit verdünnter Salzsäure sofort eine erneute Fällung von Bariumsulfat. Der Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und gewogen (0.0201 gr.). Darauf wurde das erhaltene Bariumsulfat durch Schmelzen mit Natriumcarbonat aufgeschlossen und durch den Nachweis von Bariumion und Sulfation sicher identifiziert. Das salzsaure Filtrat wurde ein zweites Mal mit Wasserdampf destilliert; es konnte selbst mit der empfindlichen Reaktion mit Bromwasser keine Spur von Phenol im Destillat nachgewiesen werden. Dagegen gelang es, aus der rückständigen Lösung 2 gr. Hydrochinon zu isolieren. Es ist demnach nicht Phenolaetherschwefelsäure sondern Hydrochinonaetherschwefelsäure entstanden. Eigentlich hätte vor der Verseifung des Aethers das freie Hydrochinon aus der Lösung entfernt werden müssen. Allein es erscheint als eine praktische Unmöglichkeit, das in Wasser sehr leicht lösliche Hydrochinon so erschöpfend zu extrahieren, daß weniger als 0.0059 gr., die der in den 0.0201 gr. Bariumsulfat enthaltenen Schwefelsäure (0.00528 gr.) entsprechen, nachgewiesen werden könnten.

O. Oxydation von Toluol.

In dem großen Bleigefäß, das als Anode diente, wurden 150 ccm Toluol in 600 ccm 2n. Schwefelsäure emulgiert. Anodenfläche = 400 qcm. Die Kathode bildete eine Bleispirale. Stromstärke = 4 Ampère. Stromdichte = 0.01 Amp./qcm. Strommenge = 61.8 Ampèrestunden. Tourenzahl des Rührers = 700/Min. Nach einer gewissen Dauer der Elektrolyse trat deutlicher Chinongeruch auf. Am Schlusse des Versuchs wurde die Toluolschicht abgehoben, der braungefärbte Gefäßinhalt noch mit frischem Toluol gründlich extrahiert und dann die gesamte Toluollösung mit reinem Wasser unterschichtet, mit Schwefeldioxydgas behandelt, um die vorhandenen Chinone zu reduzieren. Die braune Farbe schlug bald in Gelb um. Von Zeit zu Zeit wurden Toluol und Wasser kräftig durchgeschüttelt, schließlich das Toluol abgehoben und die wässrige Schicht, die jetzt die Hydrochinone enthalten mußte, mit Aether extrahiert. Nach Abdestillieren des Aethers blieb eine schmierige Krystallmasse zurück, die auf einen feuchten Tonteller gestrichen, von den färbenden Beimengungen getrennt werden konnte. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol wurden schön weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 124° erhalten, die bei der Elementaranalye die Zusammensetzung von Toluhydrochinon zeigten.

Analyse:

0.1634 gr. Substanz ergaben:

0.4046 gr. CO_2 und 0.0982 gr. H_2O

berechnet für $C_7H_8O_2$:	gefunden:
67.74% C	67.53% C
6.45% H	6.69% H

Mit Eisenchlorid erhitzt geht das Toluhydrochinon in Toluchinon über. Die Ausbeute an Toluhydrochinon beträgt 0.5 gr.

Die wässrig-schwefelsaure Lösung von der Elektrolyse wurde mit Aether extrahiert und ihr dadurch 0.3 gr. Hydrochinon vom Schmelzpunkt 169° entzogen. Aus der rückständigen, wässrigen Lösung konnten nach dem Fällen der Sulfationen mit Bariumcarbonat keine weitern Produkte isoliert werden.

Bei einem zweiten, analogen Versuche wurde die Aufarbeitung etwas modifiziert; die unveränderte Toluolschicht

wurde getrocknet, bis auf ein Paar Kubikcentimeter abdestilliert, wobei das Toluchinon sich verflüchtigte und dieser Rest dann mit Wasserdampf destilliert. Das wässrige Destillat wurde von den übergegangenen, braunen Oeltropfen von Toluol getrennt und in der Wärme mit einem Ueberschuß von Bromwasser versetzt. Nach 24-stündigem Stehen waren gelbe, nadelige Krystalle ausgefallen. Sie wurden abgesaugt und zur Reinigung in 2 n. Natronlauge gelöst, mit verdünnter Salzsäure gefällt, abgesaugt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. So konnte ein rein weißes, blättrig zusammengebackenes Produkt vom Schmelzpunkt = 88—92° erhalten werden, das sich als Tribromphenol erwies.

Analyse:

0.1514 gr. Substanz ergaben 0.2570 gr. AgBr.

berechnet für $C_6H_3Br_3$:	gefunden:
Br. = 72.507%	Br. = 72.24%

Bei einem dritten Versuch endlich sollte entschieden werden, ob die elektrochemische Oxydation sich auch auf die Seitenkette erstreckt.

Die Anode bildete ein Platinblech von 140 qcm Oberfläche. Die Bleikathode befand sich in einer Tonzelle. Stromstärke = 2.8 Ampère. Stromdichte = 0.02 Ampère/qcm. Strommenge = 47.77 Ampèrestunden. Die Aufarbeitungsmethode wurde zu Gunsten des Nachweises von Benzaldehyd wieder etwas umgestaltet. Die unveränderte Toluolschicht wurde mit überschüssigem Natriumbisulfit geschüttelt, die Bisulfitlösung mit konz. Kaliumcarbonatlösung versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Mit den ersten Wassertropfen gingen einige nach Benzaldehyd riechende Oeltröpfchen über. Das Destillat wurde mit wenig Phenylhydrazin versetzt, die krystallinische Fällung abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt 157—158° war identisch mit dem des Benzylidenphenylhydrazons; die Ausbeute betrug 0.03 gr.

Die anodische Oxydation erstreckt sich also auch zum Teil unter den von mir angewandten Bedingungen auf die Seitenkette.

P. Oxydation der Kresole.

1. Oxydation von o-Kresol.

20 gr. o-Kresol wurden in 400 ccm 2n. Schwefelsäure gelöst und an einer Bleianode von 125 qcm Oberfläche der Oxydation unterworfen. Die Kathode bestand ebenfalls aus Blei und war vom Anodenraum nicht getrennt. Stromstärke = 2.5 Ampère. Stromdichte = 0.015 Ampère/qcm. Strommenge = 37.0 Ampèrestunden. Der Elektrolyt wurde durch Destillation mit Wasserdampf vom unveränderten Ausgangsmaterial befreit. Das Destillat ergab bei der Extraktion mit Aether noch 2.22 gr. unverändertes o-Kresol.

Aus der wässrigen schwefelsauren Lösung konnten durch Extraktion mit Aether 2.3 gr. Toluhydrochinon erhalten werden. Stoffausbeute = 10.04%. Stromausbeute, auf Toluchinon berechnet = 5.4%. Es ist damit nachgewiesen, daß das aus Toluol erhaltene Toluhydrochinon über o-Kresol entstanden ist.

2. Oxydation von p-Kresol.

20 gr. p-Kresol wurden in 400 ccm 2n Schwefelsäure gelöst und unter den in Versuch 1 angegebenen Bedingungen oxydiert. Strommenge = 45.25 Ampèrestunden. Der Elektrolyt wurde zuerst mit Benzol, dann mit Aether extrahiert. Der Aetherauszug enthielt 1.13 gr. Hydrochinon, das in Benzol unlöslich ist. Das Benzolextrakt wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und nach der im Versuch mit Toluol angegebenen Methode auf Tribromphenol verarbeitet; die Ausbeute an Tribromphenol betrug 2.4 gr., was 0.689 gr. Phenol entspricht.

Analyse:

0.1631 gr. Substanz ergaben 0.2770 gr. AgBr.

berechnet für $C_6H_3Br_3$:	gefunden:
72,507% Br.	72.28% Br.

Damit ist der Nachweis erbracht, daß Phenol und Hydrochinon aus dem Toluol auf dem Wege über p-Kresol entstehen.

Q. Oxydation von Toluhydrochinon durch Benzochinon.

0.58 gr. Toluhydrochinon wurden in 50 ccm Wasser und andrerseits 0.507 gr. Benzochinon in 50 ccm Benzol gelöst. Die beiden Lösungen wurden in einer wohlverschlossenen Stöpselflasche auf der Schüttelmaschine während 2 Tagen tüchtig emulgiert. Darauf wurden die beiden Flüssigkeitsschichten getrennt. Aus der wässrigen Schicht konnte das entstandene, in Benzol schwer lösliche Benzohydrochinon, aus dem Benzol aber das in Wasser unlösliche Toluchinon erhalten werden. Die Umsetzung ist glatt und quantitativ.

R. Oxydation von p-Xylol.

200 gr. p-Xylol wurden in 550 ccm 2 n. Schwefelsäure durch kräftiges Rühren suspendiert und in dem verschließbaren Bleigefäß der Oxydation unterworfen: Anode = 440 qcm. Stromstärke = 4.4 Amp. Stromdichte = 0.01 Amp./qcm. Strommenge = 116 Ampèrestunden. Nach beendeter Elektrolyse wurde das unveränderte p-Xylol abgehoben und mit Schwefeldioxyd behandelt, um eventuell gelöste Chinone in Hydrochinone überzuführen, die ihrerseits durch Wasser der Xylolschicht hätten entzogen werden können. Es zeigte sich indes, daß kein Chinon im Xylol gelöst war. Darauf wurde es mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, die Bisulfitschicht mit Pottaschelösung versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat ergab eine kleine Menge p-Toluylaldehyd. Sein Phenylhydrazon zeigte den glatten Schmelzpunkt von 108°. Das Xylol wurde dann im Vacuum destilliert; bei 38° und 15 m/m Druck gingen 121 gr. unverändertes Xylol über. Im Fraktionierkolben blieb ein gelber Krystallbrei zurück, der auf einem Tonteller getrocknet wurde; die Ausbeute an rohem Produkt betrug 0.5 gr. Gelegentlich wurde der Körper in Form eines zähen Oeles erhalten und es war dann sehr schwer, ihn selbst nach langem Stehen zur Krystallisation zu bringen. In diesem Falle wurden die in der Schmiere enthaltenen Reste von Xylol durch Destillation mit Wasserdampf entfernt und der Rückstand auf einen Tonteller gebracht. Der Ton nimmt die öligen Beimengungen auf. Noch einfacher ist es, das ölige Produkt mit heißem Wasser auszukochen, wodurch beim Abkühlen der neue Körper auskrystal-

lisiert. Er läßt sich aus Benzol, Petrolaether, besonders schön aber aus Wasser in weißen, langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisiert erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 161°. In Chloroform, Aether und Alkohol ist er leicht löslich. Die Löslichkeit in heißem Wasser oder in heißen wässrigen Säuren und Alkalien ist ziemlich dieselbe; der Stoff zeigt also indifferenten Charakter. Mit alkoholischer Eisenchloridlösung gibt er eine schwache gelb-grüne Färbung, mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune Farbe.

Analysen:

I. 0.1641 gr. Substanz gaben 0.4802 gr. CO_2 u. 0.1184 gr. H_2O
II. 0.1913 gr. „ „ 0.5588 gr. CO_2 u. 0.1366 gr. H_2O

gefunden: I. C = 79.81%; H = 8,071%.
II. C = 79.67%; H = 7,988%.

Molekulargewichtbestimmung nach der Beckmannschen Siedepunktserhöhungsmethode in Chloroformlösung:

$$M = E. \frac{s}{\Delta L}$$

Für Chloroform ist E = 360.
Substanzmenge s = 0.2236 gr.
Temperaturerhöhung Δ = 0.170°.
Menge des Lösungsmittels L = 19.4390 gr. Chloroform.

$$M = 360 \times \frac{0{,}2236}{0.17 \times 19.239} = \underline{242.2}$$

Zum Nachweis freier Hydroxylgruppen wurde der Körper mit diazotiertem p-Nitranilin zusammengebracht; es bildete sich aber kein Farbstoff. Auch Benzoylchlorid zeigte keine Einwirkung. Der Körper kann keine Phenolhydroxyle enthalten. Seine Sauerstoffatome müssen demnach einen innern Aether bilden. Das bis jetzt noch unbekannte Tetramethylderivat des Diphenylendioxyds von F. Ullmann und A. Stein[76]) hat folgende Zusammensetzung: $C_{16}H_{16}O_2$

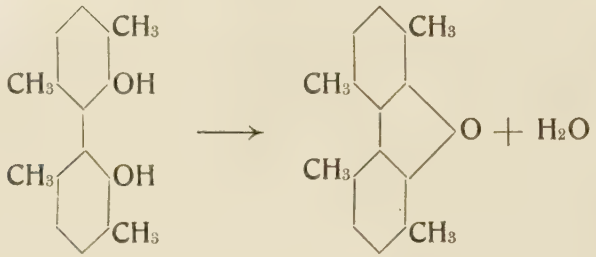
M = 240.13
C = 79.96%
H = 6.71%
O = 13.33%

Unser Körper stimmt nach Eigenschaften und Zusammensetzung (wenigstens im Kohlenstoffgehalt) mit dieser Formel

[76]) B. *39*, 622 (1906).

überein. Allerdings würden die Zahlen sich auch mit der Formel $C_{16}H_{18}O_2$ eines Bixylenols vereinigen lassen, aber die Unlöslichkeit in Alkali läßt diese Deutung nicht zu. Da die Körperklasse der Diphenylendioxyde noch wenig bekannt und die bei der Oxydation erhaltene Substanzmenge nur klein ist, so mußten weitere Identifizierungsversuche unterbleiben.

Auch die Möglichkeit eines o-Bixylenolaethers mit Krystallwasser wurde in Betracht gezogen, entsprechend den Formeln:



Allein es gelang nicht, in den Nadeln vom Sm 161° Wasser durch Trocknen bei erhöhter Temperatur nachzuweisen. Zweifellos verdient die Kohlenstoffbestimmung bei den Elementaranalysen mehr Vertrauen als die Wasserstoffbestimmung, und ich halte demgemäß die Formel $C_{16}H_{16}O_2$ für richtig.

Aus der wässrigen Schicht von der elektrolytischen Oxydation des p-Xylols wurde durch Extraktion mit Aether eine Krystallmasse (0.1 gr.) gewonnen, die mehrfach aus Benzol umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt stieg dadurch auf 212° und der Mischschmelzpunkt mit einem Originalpräparat von Xylohydrochinon blieb konstant auf dieser Höhe; das Produkt ist dadurch als p-Xylohydrochinon oder Hydrophloron charakterisiert.

S. Oxydation von Thymol.

100 gr. Thymol wurden bei einer Temperatur von 60° in Form von geschmolzenen Tröpfchen in 550 ccm 2 n. Schwefelsäure emulgiert und in einem Bleigefäß der Oxydation unterworfen. Anodenfläche = 450 qcm. Stromstärke = 4.5 Ampère. Stromdichte = 0.01 Amp./qcm. Strommenge = 67.95 Ampère-

stunden. Bald machte sich ein stechender Chinongeruch bemerkbar. Nach vollendeter Elektrolyse erstarrte das Thymol beim Abkühlen nicht mehr. Der Elektrolyt wurde mit Schwefeldioxydgas gesättigt und dann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das braungefärbte Thymol ging nur langsam über; schließlich wurden 20 gr. unverändertes Thymol zurückgewonnen. Der Kolbenrückstand wurde von einem Harzklumpen und von etwas Bleisulfat abfiltriert; durch Extraktion mit Aether wurde ein krystallinisches Produkt isoliert, das nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Wasser rein weiße, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 139.5° bildete und sich dadurch als Thymohydrochinon zu erkennen gab. Zur weitern Identification wurde durch Oxydation mit Eisenchlorid das in schön gelben Blättchen krystallisierende Thymochinon dargestellt. Die Ausbeute an Thymohydrochinon betrug 6.32 gr. 4 Farad können über das Chinon 166 gr. Thymohydrochinon liefern; damit berechnet sich die Ausbeute an Thymohydrochinon auf 5.86%. Der oben erwähnte Harzklumpen wurde in Alkohol gelöst und durch langsames Eintröpfeln in 10 Liter Wasser unter Umrühren in eine trübe kolloidale Lösung verwandelt, die durch Ansäuren mit etwas Schwefelsäure gefällt wurde. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation bestand das Produkt aus einem hellen, gelben, amorphen Pulver (19.52 gr.) Die Versuche, es aus den üblichen Lösungsmitteln umzukrystallisieren, mißlangen, da die Abscheidung immer in Form zäher Tröpfchen erfolgte. Aber ein Teil des gelben Pulvers ist in Natronlauge löslich; deshalb wurde die ganze Masse mit viel $^1/_{10}$ n. Natronlauge ausgezogen, die Lösung abfiltriert und mit 2 n. Schwefelsäure gefällt; 1.97 gr., also etwa $^1/_{10}$ der Gesamtmenge, wurden auf diese Weise als alkalilösliches Produkt erhalten:

Analyse:

0.1869 gr. Substanz ergaben 0.5225 gr. CO_2 und 0.1532 gr. H_2O,

berechnet für das Bithymolhydrat:

$C_{20}H_{26}O_2 + H_2O$:	gefunden:
C = 75.90%	C = 76.25%
H = 8.92%	H = 9.169%

Bei 100° schmilzt die Substanz zu braunen, nicht wieder erstarrenden Tröpfchen. Ein zweiter Schmelzpunkt von

164—165°, wie er von Brissemort und Blanchetière[77]) angegeben wird, konnte nie beobachtet werden.

Der in Alkali unlösliche Teil wurde zur gründlichen Entfernung von etwa noch anhaftendem Alkali mit verdünnter Säure ausgekocht und alsdann wieder in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Das erhaltene gelbbräunliche, anscheinend amorphe Produkt unterscheidet sich äußerlich nicht von dem alkalilöslichen Bithymol.

Analysen:

I. 0.1614 gr. Substanz gaben 0.1297 gr. H_2O; 0.4654 gr. CO_2
II. 0.1911 gr. Substanz gaben 0.1575 gr. H_2O; 0.5423 gr. CO_2

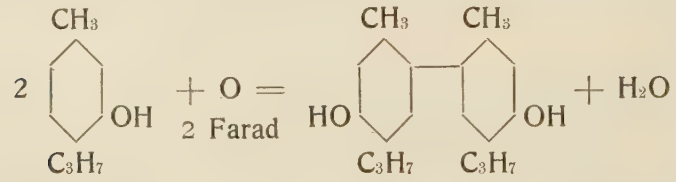
I.	II.
C = 78.64%	C = 77.40%
H = 8.989%	H = 9.21%.

Der Kohlenstoffgehalt dieses Körpers scheint gegenüber dem des erstern etwas höher zu liegen. Das wasserfreie Bithymol $C_{20}H_{26}O_2$ verlangt folgende Zusammensetzung:

C = 80.49%,
H = 8.78%,
O = 10.73%.

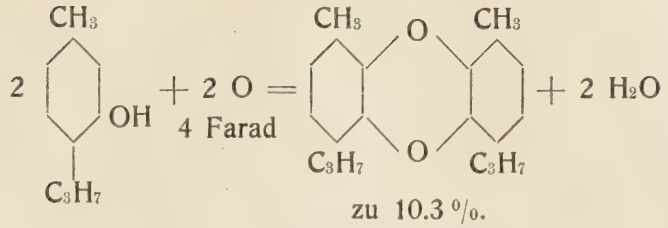
Das ebenfalls in Betracht zu ziehende Methyl-isopropyl-diphenylendioxyd $C_{20}H_{24}O_2$ verlangt 81,03% C, 8.17% H, 10.80% O. Der analysierte Körper bot aber nicht die geringste Gewähr für Reinheit und Einheitlichkeit, sodaß auf die erhaltenen Analysenzahlen kein allzugroßes Gewicht zu legen ist.

Angenommen, die erhaltenen 19.52 gr. Produkt beständen aus einem Gemisch isomerer Bithymole, so läßt sich die Stromausbeute auf Grund der Formel:



mit 5.16% berechnen; handelt es sich aber um ein Methylisopropyl-diphenylendioxyd, so berechnet sich die Stromausbeute nach:

[77]) Centralbl. *1910*, I., 1884.



zu 10.3 %.

T. Oxydation von Trichlorphenol.

20 gr. Trichlorphenol und 400 ccm 2 n. Schwefelsäure wurden in ein Becherglas gebracht. Bekanntlich löst sich Trichlorphenol in verdünnter Schwefelsäure nicht, und eine Suspension des festen Körpers würde kaum der elektrolytischen Oxydation zugänglich sein. Deshalb wurde das Elektrolysiergefäß in einem Wasserbade auf 70° erwärmt und das bei dieser Temperatur flüssige Trichlorphenol in der Schwefelsäure in üblicher Weise emulgiert.

Anode: Platindrahtnetz von 50 qcm Oberfläche.
Kathode: Bleispirale. Stromstärke: 4.0 Ampère.
Stromdichte: 0.08 Amp./qcm.
Strommenge: 38.4 Ampèrestunden.

Der braun gefärbte Elektrolyt wurde durch Destillation mit Wasserdampf vom unveränderten Trichlorphenol befreit und mit Aether extrahiert. Die erhaltene Krystallmasse (1.62 gr.) wurde aus Benzol mehrfach umkrystallisiert. Die etwas gelbstichigen Nadeln zeigten einen Schmelzpunkt von 163°, welcher mit demjenigen des 2,6-Dichlorhydrochinons übereinstimmt.

Analyse:

0.1252 gr. Substanz ergaben 0.1996 gr. AgCl.

berechnet für (Dichlorhydrochinon):	gefunden:
$C_6H_4O_2Cl_2$	
Cl = 39.56%	Cl = 39.42%

Wenn die Oxydation nach der Gleichung:

$$2\ C_6H_3OCl_3 + 3\ O = 2\ C_2H_2O_2Cl_2 + Cl_2 + H_2O$$

über 2,6-Dichlorchinon verläuft, so kann 1 Farad 59.65 gr. Dichlorhydrochinon erzeugen und die erhaltenen 1.62 gr. bilden blos 1.89% der theoretischen Stromausbeute. Dabei ist allerdings in Betracht zu ziehen, daß zwar die angewandte Menge

von Trichlorphenol blos ⅓ der theoretisch erforderlichen betrug, daß aber selbst von dieser ungenügenden Menge ein erheblicher Anteil unverändert zurückgewonnen wurde. Ein großer Teil der Stromarbeit ist also wegen ungenügender Löslichkeit des Trichlorphenols in nutzloser Wasserzersetzung vergeudet worden.

---

d. Oxydation von Nitrobenzol.

300 ccm Nitrobenzol wurden in 500 ccm 2 n. Schwefelsäure fein emulgiert und an einer Bleisuperoxydanode von 300 qcm der elektrolytischen Oxydation unterworfen. Die Bleikathode befand sich in einer Tonzelle. Stromstärke: 4,5 Ampère. Stromdichte: 0.015 Amp./qcm. Strommenge: 72,85 Ampèrestunden. Die unveränderte Nitrobenzolschicht wurde abgehoben und mit 2 n. Natronlauge geschüttelt; die Lauge färbte sich rot, wohl infolge von gebildetem o-Nitrophenol. Seine Menge war aber so gering, daß es nicht gelang, das o-Nitrophenol in krystallinischer Form abzuscheiden.

Durch Extraktion der wässrigen Schwefelsäure mit Aether wurde eine gelbliche Substanz (0.55 gr.) erhalten. Sie zeigte stark saure Reaktion; aus Chloroform umkrystallisiert, bildete sie rein weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 131°. Das ließ auf Maleïnsäure schließen. Tatsächlich blieb der Mischschmelzpunkt mit reiner Maleïnsäure konstant. Nun wurde der Körper zur sichern Identifizierung nach der Methode von F. Fittig[78]) in Chloroform-Aetherlösung durch ein Paar Tropfen Brom bei Gegenwart von direktem Sonnenlicht in Fumarsäure verwandelt, was rasch und glatt gelang.

Das erwartete Nitrohydrochinon konnte nicht nachgewiesen werden. Doch gelang es bei einem zweiten analogen Versuch in 2 n. Natriumcarbonatlösung den Körper qualitativ nachzuweisen: er zeigt nämlich in Natronlauge eine charakteristische, intensive Violettfärbung. Maleïnsäure wurde beim Versuche mit Natriumcarbonatlösung nicht aufgefunden.

---

[78]) Lieb. Ann. *304*, 149.

V. Oxydation der Nitrophenole.

Um die Frage zu entscheiden, über welches der isomeren Nitrophenole die Bildung von Nitrohydrochinon und von Maleïnsäure bei der Oxydation von Nitrobenzol geht, wurden die drei Nitrophenole sowohl in schwefelsaurer, als auch in Sodalösung anodisch oxydiert. Der große Uebelstand bei den Versuchen beruht darin, daß sich die unangegriffenen Nitrophenole nach beendeter Elektrolyse mit Wasserdampf nicht vollständig entfernen ließen. So konnte das nur in kleinen Mengen entstandene Nitrohydrochinon infolge der großen Färbekraft speziell des o-Nitrophenols qualitativ durch seine Farbenreaktion nicht nachgewiesen werden. Als Oxydations- und Abbauprodukt von o- und m-Nitrophenol wurde Maleïnsäure erhalten. Aus p-Nitrophenol entsteht nichts dergleichen; offenbar verläuft also der Abbau in diesem Fall ohne Zwischenprodukte bis zu Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

W. Reduktion des Phenols.

Die ursprünglichen Versuche, Phenol an glatten Platinelektroden oder an Bleikathoden zu reduzieren, führten zu einem absoluten Mißerfolg; weder der früh verstorbene F. Hosslin noch ich erhielten irgend einen Reduktionseffekt. Es wurde dann die Hypothese geprüft, ob eines der Oxydationsprodukte des Phenols vielleicht eher reduzierbar sei und in diesem Sinne γ-di-Phenol, Brenzcatechin und Hydrochinon untersucht. Das einzige Ergebnis war eine geringfügige Reduktion von Hydrochinon zu Phenol bei Anwendung von Natriumamalgam.

Die Versuche nahmen aber eine ganz andere Wendung, sobald platinierte Platinelektroden angewandt wurden.

5 gr. Phenol wurden in 350 ccm 2 n. Schwefelsäure gelöst und an einer gut platinierten Platinkathode von 140 qcm der Reduktion unterworfen. Die Platinierung führte ich nach den Vorschriften von Erich Müller[79]), durch; diese Operation muß recht sorgfältig und längere Zeit vorgenommen werden;

[79]) Elektrochem. Praktikum, Dresden 1913.

denn von der Beschaffenheit des Platinmohrüberzuges hängt der Erfolg der Reduktionswirkung wesentlich ab. Die Platinkathode war durch eine Tonzelle vom Anodenraum getrennt. Stromstärke: 0.5 Ampère. Der elektrolytisch entwickelte Wasserstoff wurde anfänglich vollständig zur Reduktion verbraucht. Erst gegen Ende der Reaktion trat eine Wasserstoffentwicklung auf. Man tut gut, die Elektrolyse so lange fortzusetzen, bis kein Phenol weder durch den Geruch noch durch Bromwasser mehr nachgewiesen werden kann. Nach beendeter Elektrolyse wurde das Cyclohexanol mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit Aether extrahiert und nach Entfernung des Aethers zweimal fraktioniert. Bei 161° gingen 3 gr. eines dickflüssigen Oeles von brennendem Geruch über, das bei 17° zu feinen Nadeln erstarrt.

Analyse:

0.1809 gr. Subst. gaben 0.4774 gr. CO_2 und 0.2005 gr. H_2O

berechnet für Cyclohexanol $C_6H_{12}O$:	gefunden:
C = 71,93%	C = 71,97%
H = 12,08%	H = 12,40%

X. Oxydation des Cyclohexanols zu Cyclohexanon.

3 gr. Cyclohexanol wurden in 250 ccm ½ n. Natriumcarbonatlösung gelöst und in einem Platindrahtnetz von 50 qcm Oberfläche mit 0.5 Ampère oxydiert. Als Kathode diente ein Bleiblech. Da eine kräftige Gasentwicklung auftrat, wurde das Dreifache der theoretisch berechneten Strommenge angewandt. Nach beendeter Elektrolyse wurde das angenehm nach Pfeffermünz riechende Oel mit Wasserdampf abdestilliert, das Destillat mit Aether extrahiert und schließlich fraktioniert. Der Siedepunkt lag bei 155°; die Ausbeute betrug 2.5 gr.; mit Phenylhydrazin bildet das Cyclohexanon ein in langen Nadeln krystallisierendes Hydrazon von Schmelzpunkt 44—47°. Mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, erstarrt es zur Bisulfitverbindung.

Der alkalische Elektrolyt wurde angesäuert und mit Aether extrahiert. Es wurden 0.25 gr. Maleïnsäure vom Schmelzpunkt 131° erhalten.

V. Reduktion der Maleïnsäure zu Bernsteinsäure.

2 gr. Maleïnsäure wurden in 250 ccm ½ n. Schwefelsäure gelöst und an einem frisch platinierten Platinblech von 140 qcm Oberfläche reduziert. Die Platinkathode war durch ein Diaphragma vom Anodenraum getrennt. Stromstärke: 0.5 Ampère. Strommenge: 7 Ampèrestunden (berechnet 55 Amp. min.) Nach beendeter Elektrolyse wurde die wässrige Schwefelsäure stark eingeengt. Beim Erkalten krystallisierte die in Wasser schwer lösliche Bernsteinsäure aus (1.7 gr.) Aus Wasser umkrystallisiert, zeigte sie den Schmelzpunkt 181°. Die Reduktion gelingt auch mit dem Kaliumsalz der Maleïnsäure in ½ n. Kaliumsulfatlösung vollkommen.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Die Produkte der Drechselschen Wechselstromelektrolyse von Phenol entstehen nicht auf Grund einer spezifischen Wirkung des Wechselstromes, sondern sie lassen sich durch die Wirkung des Gleichstromes erklären.

2. Die vermeintliche Phenolaetherschwefelsäure, die Drechsel durch ihre Spaltprodukte Phenol und Schwefelsäure nachgewiesen zu haben glaubte, wurde als Hydrochinonaetherschwefelsäure identifiziert.

3. Die elektrolytische Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe greift in der Hauptsache die Kernwasserstoffe an und oxydiert sie zu Phenolhydroxylen; die einwertigen Phenole liefern bei weiterer Oxydation o- und p-Dioxybenzole. Die o-Dioxybenzole werden anodisch vollständig aufgespalten und abgebaut, während die p-Dioxybenzole in die beständigeren Chinone übergeführt werden. Die Oxydationswirkung auf die Seitenkette ist untergeordneterer Natur.

4. Die elektrolytische Oxydation der Benzolhomologen zeigt weitgehenden Parallelismus mit der Oxydationswirkung des Wasserstoffsuperoxyds. Sie unterscheidet sich wesentlich von der des Chromtrioxydes und des Kaliumpermanganates.

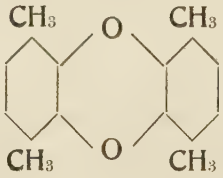
5. Die Hydroxylierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe besteht in einer spezifischen Wirkung des anodisch ent-

wickelten, a t o m a r e n Sauerstoffes. Weder die höhern, an der Anode entstandenen Metalloxyde, noch die anodisch gebildeten Persäuren sind von grundlegender Bedeutung für den Verlauf der Oxydation.

6. Die entwickelten Theorien und Auffassungen wurden abgeleitet aus Versuchen mit folgenden Kohlenwasserstoffen und Phenolen:

a. Phenol,
b. Benzol,
c. Toluol und Kresol,
d. p-Xylol,
e. Thymol,
f. Trichlorphenol,
g. Nitrobenzol und Nitrophenole.

7. Als neuer Körper wird p-Dixylylendioxyd beschrieben:



Curriculum vitae.

Ich, Robert Stocker, bin geboren den 23. Juni 1889 in Möhlin (Kt. Aargau) als Sohn des Wendolin Stocker, Kaufmann und der Josephine, geb. Gremper. Zunächst besuchte ich die Primarschule meiner Heimatgemeinde und die Bezirksschule in Rheinfelden, dann das obere Gymnasium in Basel, wo ich im Frühling 1909 die Maturität bestand. Ich entschloß mich zum Studium der Chemie und wurde im April 1909 an der Universität Basel immatrikuliert. Im Februar 1911 bestand ich das anorganische Vorexamen. Im Sommersemester 1911 studierte ich an der Sorbonne in Paris und im folgenden Wintersemester an der Universität in München. Vom Sommersemester 1912 ab studierte ich wieder in Basel, wo ich mich der Ausarbeitung meiner Dissertation widmete.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Nietzki, Fichter, Rupe, Hagenbach, Schmid, Bernoulli, Bunge, Kreis, Obermiller, in Paris: Haller, Chabrier, Blaise, in München: Baeyer, Dimroth, Wieland, Dieckmann, Graetz.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter im chem. Institut der Universität Basel ausgeführt. Ich erfülle eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter für seine Bemühungen und seine bewährten Ratschläge, die mir im Verlauf dieser Arbeit zu teil wurden, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

B a s e l, im Februar 1914.